

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IAGO GOMES COSTA

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE  
MICROALGAS E PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL À BASE DE  
HIDROCARBONETOS PUROS**

CURITIBA

2018

IAGO GOMES COSTA

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE  
MICROALGAS E PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL À BASE DE  
HIDROCARBONETOS PUROS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, no Curso de mestrado em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Fenômenos de Transporte e Engenharia Térmica.

Orientador: Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas

Coorientador: Dr. Wellington Balmant

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

- C837d Costa, Iago Gomes  
Desenvolvimento do processo de extração de óleo de microalgas e  
produção de combustível à base de hidrocarbonetos puros / Iago Gomes  
Costa – Curitiba, 2018.  
127f. : il. [algumas color.]
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.
- Orientador: José Viriato Coelho Vargas  
Coorientador: Wellington Balmant.  
Bibliografia: p.115-127
- I. Microalgas. 2. Biocombustíveis. 3. Hidrocarbonetos. I. Universidade  
Federal do Paraná. II. Vargas, José Viriato Coelho. III. Balmant,  
Wellington. IV. Título.

CDD: 665.37

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **IAGO GOMES COSTA**, intitulada: **DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGAS E PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL À BASE DE HIDROCARBONETOS PUROS**, após terem ouvido a aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua

*aprovação* no rito de defesa

A outorga do título de Mestre está sujeita a homologação pelo Colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 28 de Fevereiro de 2018

*Wellington Balmant*

WELLINGTON BALMANT(UFPR)  
(Presidente da Banca Examinadora)

*André Bellini Mariano*

ANDRÉ BELLINI MARIANO(UFPR)

JOSÉ ALEERTO REIS PARISEIPUC-RIO

Dedico esse trabalho,  
primeiramente, a Deus, que me deu  
forças para vencer todas as dificuldades.

À minha família, por sua capacidade de  
acreditar em mim e investir em mim. Aos  
amigos e colegas, pelo incentivo e pelo  
apoio constante.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus.

Aos meus pais João Luís e Marli que sempre me apoiaram e depositaram sua fé em mim em todos os momentos difíceis.

Aos meus irmãos Larissa e Igor pelo companheirismo e pelos anos de convivência.

Ao professor e orientador José Viriato Coelho Vargas pela oportunidade e palavras de incentivo durante todo o período do mestrado no NPDEAS.

Ao meu amigo e coorientador Wellington Balmant pelo auxílio que me foi dado em diversos momentos durante a pesquisa.

Ao professor Luiz Pereira Ramos por ceder um pouco do seu tempo e seu laboratório para realização das análises.

Ao professor Arion Zandona Filho por ter realizado as análises cromatográficas necessárias para esse projeto.

Aos meus amigos e colegas do NPDEAS, que de alguma forma tenham contribuído para essa dissertação.

Aos meus amigos de Itanhaém que sempre estiveram comigo em minhas decisões e apostaram em mim.

Ao pessoal da república “Los Manos” pelos dois últimos anos de convivência.

“A persistência é o menor caminho  
do êxito”.

(Charles Chaplin)

## RESUMO

As microalgas surgem como uma boa oportunidade para produção de biocombustíveis, pois além da produção de biodiesel também produzem hidrocarbonetos que podem ser comparados aos hidrocarbonetos produzidos por fontes minerais. Esses hidrocarbonetos podem ser usados diretamente como combustíveis ou como aditivos em combustíveis à base de petróleo. O presente trabalho teve como objetivo principal desenvolver o processo de extração do óleo bruto de microalgas para posterior produção de combustível à base de hidrocarbonetos. Utilizou-se a microalga *Acutodesmus obliquus* cultivada em fotobiorreatores (FBRs) compactos durante 15 dias usando como meio de cultivo efluente de biodigestor. Para obtenção do óleo de microalgas propôs-se a extração à quente com solventes orgânicos (hexano e etanol). Após a extração tornou-se necessário recuperar o solvente presente da amostra usando métodos de evaporação. Para a primeira condição experimental (etanol) alcançou-se resultados na extração em média de 1,7% de óleo bruto, enquanto que para a segunda condição experimental (hexano + etanol) o rendimento foi de 11,1% ambos após recuperação do solvente. Aplicou-se a destilação fracionada e a cromatografia em coluna com sílica gel como métodos de purificação dos compostos. A primeira condição experimental após a purificação obteve um rendimento médio de 0,4% já a segunda condição experimental o rendimento foi de 6,3%. Além disso, caracterizou-se a amostra usando a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS). Encontrou-se cerca de 70,6% em média de hidrocarbonetos que variaram de  $C_{11}$  até  $C_{22}$  na primeira condição experimental e os principais compostos foram undecano (8,1%) e pentadecano (10,62%). Para a segunda condição experimental encontrou-se cerca de 79,6% em média de hidrocarbonetos que variaram de  $C_{13}$  até  $C_{23}$  e os principais compostos foram pentadecano (13,5%) e heptadecano (11,28%). Avaliou-se o óleo de microalgas purificado em função do seu poder calorífico que em média foi de  $10.142,5 \text{ kcal.kg}^{-1}$  enquanto o diesel a base de petróleo possui poder calorífico de  $10.151 \text{ kcal.kg}^{-1}$ . Os resultados puderam comprovar a utilização de microalgas como uma fonte alternativa na produção de hidrocarbonetos que podem ser comparados aos combustíveis à base de petróleo.

**Palavras-chave:** Microalga. Hidrocarboneto. Extração. Purificação. Caracterização.



## ABSTRACT

Microalgae emerge as a good opportunity for biofuels production, because besides the production of biodiesel, they also produce hydrocarbons that can be compared with the hydrocarbons produced by mineral sources. These hydrocarbons can be used directly as fuels or as additives in petroleum based fuels. The main objective of this work was to develop the process of extraction of the crude oil of microalgae for later production of fuel based on hydrocarbons. It was used the *Acutodesmus obliquus* microalgae grown in compact photobioreactors (FBRs) during 15 days using biodigester effluent culture medium. In order to obtain the microalgae oil it was proposed the hot extraction with organic solvents (hexane and ethanol). After extraction, it became necessary to retrieve the solvent present in the sample using evaporation methods. For the first experimental condition (ethanol) results were obtained in the average extraction of 1.7% crude oil, while for the second experimental condition (hexane + ethanol) the yield was 11.1% both after solvent recovery. Fractional distillation and silica gel column chromatography were used as purification methods of the compounds. The first experimental condition after purification yielded an average yield of 0.4% and the second experimental condition yielded 6.3%. In addition, the sample was characterized using gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS). An average of 70.6% of hydrocarbons ranging from C<sub>11</sub> to C<sub>22</sub> was found in the first experimental condition and the main compounds were undecane (8.1%) and pentadecane (10.62%). For the second experimental condition, about 79.6% of hydrocarbons were found that varied from C<sub>13</sub> to C<sub>23</sub> and the main compounds were pentadecane (13.5%) and heptadecane (11.28%). The purified microalgae oil was evaluated as a function of its calorific value, which averaged 10,142 kcal.kg<sup>-1</sup> while petroleum-based diesel has a calorific value of 10,151 kcal.kg<sup>-1</sup>. The results could prove the use of microalgae as an alternative source in the production of hydrocarbons that can be compared to petroleum based fuels.

**Key-words:** Microalgae. Hydrocarbon. Extraction. Purification. Characterization.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - FOTOBIOREATOR DE 10 m <sup>3</sup> DO NPDEAS .....	22
FIGURA 1.2 - FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS NO NPDEAS.....	23
FIGURA 2.1 - MATÉRIAS-PRIMAS CONSUMIDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	30
FIGURA 2.2 - VISTA DE SUPERFÍCIE DE UM SISTEMA DE CULTIVO DO TIPO PISTA DE CORRIDA .....	34
FIGURA 2.3 - FOTOBIOREATORES TUBULARES: DIFERENTES CONFIGURAÇÕES.....	36
FIGURA 2.4 - COLUNA TÍPICA DE DESTILAÇÃO DO TIPO BANDEJA .....	52
FIGURA 2.5 - CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE MODELAGEM PARA DESTILAÇÃO.....	54
FIGURA 2.6 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO (ESQUERDA) E UMA COLUNA COMO UMA CASCATA DE ESTÁGIOS COM FLUXOS DE LÍQUIDO E VAPOR (DIREITA) .....	55
FIGURA 3.1 - FOTOBIOREATOR DE 10 m <sup>3</sup> DO NPDEAS EM OUTRAS PERSPECTIVAS.....	58
FIGURA 3.2 - BIOMASSA DE MICROALGAS RECÉM-CENTRIFUGADA.....	59
FIGURA 3.3 - REATOR INSTALADO NO NPDEAS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGAS POR SOLVENTE ORGÂNICO .....	60
FIGURA 3.4 - FUNIL PARA DECANTAÇÃO DA BIOMASSA .....	61
FIGURA 3.5 - ROTA EVAPORADOR .....	62
FIGURA 3.6 - ESTUFA UTILIZADA NA EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE.....	62
FIGURA 3.7 - COLUNA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA.....	64
FIGURA 3.8 - COLUNA COM SÍLICA GEL PARA PURIFICAÇÃO.....	65
FIGURA 3.9 - BOMBA CALORIMÉTRICA .....	67
FIGURA 3.10 - CROMATÓGRAFO A GÁS SHIMADZU GC-2010 PLUS .....	69
FIGURA 3.11 - DIVISÃO DOS ELEMENTOS DE VOLUME .....	70
FIGURA 4.1 - AMOSTRAS DA DESTILAÇÃO DA PRIMEIRA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL.....	87
FIGURA 4.2 - AMOSTRAS DA DESTILAÇÃO DA SEGUNDA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL.....	88
FIGURA 4.3 - COLUNA COM SÍLICA GEL APÓS A PURIFICAÇÃO .....	89

FIGURA 4.4 - AMOSTRAS PURIFICADAS NA SÍLICA GEL .....	90
---	----

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1.1 - AQUECIMENTO GLOBAL E EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> : 1880-2015 .....	20
GRÁFICO 3.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO.....	63
GRÁFICO 3.2 - FLUXOGRAMA DA DESTILAÇÃO E PURIFICAÇÃO COM SÍLICA GEL DO ÓLEO BRUTO DE MICROALGAS.....	66
GRÁFICO 4.1 - CROMATOGRAMA (1) AMOSTRA 1 PRIMEIRA CONDIÇÃO .....	92
GRÁFICO 4.2 - CROMATOGRAMA (2) AMOSTRA 2 PRIMEIRA CONDIÇÃO .....	95
GRÁFICO 4.3 - CROMATOGRAMA (3) AMOSTRA 1 SEGUNDA CONDIÇÃO .....	98
GRÁFICO 4.4 - CROMATOGRAMA (4) AMOSTRA 2 SEGUNDA CONDIÇÃO.....	101
GRÁFICO 4.5 - DECAIMENTO DA MASSA EM RELAÇÃO AO TEMPO .....	109
GRÁFICO 4.6 - CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO PALMÍTICO.....	109
GRÁFICO 4.7 - COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA NO PRATO DA COLUNA .....	110
GRÁFICO 4.8 - COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA DO PRATO AO LONGO DO TEMPO .....	111
GRÁFICO 4.9 - COMPORTAMENTO DA DESTILAÇÃO.....	111
GRÁFICO 4.10 - COMPORTAMENTO DO ÁCIDO PALMÍTICO NA DESTILAÇÃO .....	112

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - MATÉRIAS-PRIMAS ATUAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO MUNDO.....	30
TABELA 2.2 - COMPARAÇÃO ENTRE MICROALGAS E OUTRAS MATERIAS-PRIMAS DE BIODIESEL.....	32
TABELA 2.3 - COMPARAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS DE LAGOAS ABERTAS E FOTOBIOREACTORES.....	35
TABELA 2.4 - MICROALGAS DIVERSAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS USANDO DIFERENTES PARÂMETROS.....	48
TABELA 2.5 - <i>Botryococcus braunii</i> PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS USANDO DIFERENTES PARÂMETROS .....	51
TABELA 3.1 - CONDIÇÕES INICIAIS DO MODELO .....	83
TABELA 4.1 - RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DA PRIMEIRA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL.....	85
TABELA 4.2 - RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DA SEGUNDA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL.....	86
TABELA 4.3 - RESULTADOS DA DESTILAÇÃO DA PRIMEIRA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL.....	87
TABELA 4.4 - RESULTADOS DA DESTILAÇÃO DA SEGUNDA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL.....	88
TABELA 4.5 - RESULTADOS DA PURIFICAÇÃO EM COLUNA COM SÍLICA E GEL .....	90
TABELA 4.6 - ANÁLISE DO PODER CALORÍFICO .....	91
TABELA 4.7 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 1 (CONDIÇÃO 1).....	93
TABELA 4.8 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 2 (CONDIÇÃO 1).....	96
TABELA 4.9 - COMPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS ENCONTRADOS NA PRIMEIRA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL .....	98
TABELA 4.10 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 1 (CONDIÇÃO 2).....	99

TABELA 4.11 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 2 (CONDIÇÃO 2) .....	102
TABELA 4.12 - COMPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS ENCONTRADOS NA SEGUNDA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL.....	104
TABELA 4.13 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 1 APÓS PASSAGEM NA SÍLICA GEL (CONDIÇÃO 2) .....	105
TABELA 4.14 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 2 APÓS PASSAGEM NA SÍLICA GEL (CONDIÇÃO 2) .....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH	- Analogia Hidrodinâmica
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CFD	- Dinâmica dos Fluidos Computacional
EV	- Elemento de Volume
FBR	- Fotobiorreator
FFA	- Ácidos Graxos Livres
GC	- Cromatografia Gasosa
GC-MS	- Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa
MEV	- Modelo de Elemento de Volume
NPDEAS	- Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento Autossustentável
PCI	- Poder Calorífico Inferior
PCS	- Poder Calorífico Superior
PVC	- Policloreto de Vinila
RBA	- Abordagem Baseada em Taxas
TAG	- Triacilglicerol
TLC	- Cromatografia em Camada Fina
USEPA	- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

$\overset{\circ}{M}_{2\acute{a}cido}$	- Vazão do ácido palmítico no prato da coluna ( $\text{g.s}^{-1}$ )
$\overset{\circ}{M}_{1\acute{a}dode}$	- Vazão do dodecano no balão volumétrico ( $\text{g.s}^{-1}$ )
$\overset{\circ}{M}_{1\acute{a}cido}$	- Vazão do ácido palmítico no balão volumétrico ( $\text{g.s}^{-1}$ )
$\overset{\circ}{M}_{2dode}$	- Vazão do dodecano no prato da coluna ( $\text{g.s}^{-1}$ )
$\mu\text{L}$	- Microlitro
$\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	- Micromol por metro quadrado por segundo
atm	- Atmosfera (760 mmHg)
cm	- Centímetro
$\text{CO}_2$	- Dióxido de carbono
$C_{p2\acute{a}cido}$	- Calor específico do ácido palmítico EV 2 ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$ )
$C_{p2dode}$	- Calor específico do dodecano EV 2 ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$ )
$C_{p2sat\acute{a}cido}$	- Concentração de saturação do ácido palmítico no prato ( $\text{g.L}^{-1}$ )
$C_{p3\acute{a}cido}$	- Calor específico do ácido palmítico EV 3 ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$ )
$C_{p3dode}$	- Calor específico do dodecano EV 3 ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$ )
$C_{p4\acute{a}cido}$	- Calor específico do ácido palmítico EV 4 ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$ )
$C_{p4dode}$	- Calor específico do dodecano EV 4 ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$ )
$C_{p\acute{a}cido}$	- Calor específico do ácido palmítico EV 1 ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$ )
$C_{pdode}$	- Calor específico do dodecano EV 1 ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$ )
$C_{sat1\acute{a}cido}$	- Concentração de saturação do ácido palmítico no balão ( $\text{g.L}^{-1}$ )
$C_{sat1dode}$	- Concentração de saturação do dodecano no balão ( $\text{g.L}^{-1}$ )
$C_{sat2dode}$	- Concentração de saturação do dodecano no prato ( $\text{g.L}^{-1}$ )
eV	- Eletron volt
$\text{g.L}^{-1}$	- Gramas por litro
$\text{g.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$	- Gramas por litro por segundo
ha	- Hectare
$\text{kcal.kg}^{-1}$	- Quilocaloria por quilograma
kg	- Quilograma
$\text{kg.m}^{-3}$	- Quilograma por metro cúbico
$\text{kg.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$	- Quilograma por metro cúbico por dia
$kla_{\acute{a}cido}$	- Coeficiente de transferência de massa do ácido palmítico ( $\text{s}^{-1}$ )
$kla_{dode}$	- Coeficiente de transferência de massa do dodecano ( $\text{s}^{-1}$ )



$M_1$	- Massa 1 (g)
$M_{1gás}$	- Gás que desprende da amostra 1 (g)
$M_{1gás2}$	- Gás que desprende da amostra 1,2 (g)
$M_2$	- Massa 2 (g)
$m^2$	- Metro quadrado
$M_{2gás}$	- Gás que desprende da amostra 2 (g)
$M_{2gás2}$	- Gás que desprende da amostra 2,2 (g)
$m^3$	- Metro cúbico
$M_3$	- Massa 3 (g)
$m^3.h^{-1}$	- Metro cúbico por hora
$M_4$	- Massa 4 (g)
$M_5$	- Massa 5 (g)
$M_6$	- Massa 6 (g)
$m_{ácido}$	- Massa molar do ácido palmítico ( $g.mol^{-1}$ )
$m_{dode}$	- Massa molar do dodecano ( $g.mol^{-1}$ )
$mg.L^{-1}.dia^{-1}$	- Miligrama por litro por dia
$M_l$	- Massa do líquido (g)
$mL$	- Mililitros
$mL.min^{-1}$	- Mililitros por minuto
$mmHg$	- Milímetro de mercúrio
$M_{prato}$	- Massa do prato (g)
$n_{total1}$	- Número de mols totais no balão volumétrico (mol)
$n_{total2}$	- Número de mols totais no prato da coluna (mol)
$P_1$	- Pressão 1 (atm)
$P_{1ácido}$	- Pressão de vapor do ácido palmítico no balão volumétrico (kPa)
$P_{1dode}$	- Pressão de vapor do dodecano no balão volumétrico (kPa)
$P_2$	- Pressão 2 (atm)
$P_{2satácido}$	- Pressão de vapor do ácido palmítico no prato (kPa)
$P_{2satdode}$	- Pressão de vapor do dodecano no prato (kPa)
$P_3$	- Pressão 3 (atm)
$P_4$	- Pressão 4 (atm)
$pCO_2$	- Pressão parcial do gás carbônico
$P_{gás1}$	- Pressão dos gases inertes 1 (atm)
$P_{gás2}$	- Pressão dos gases inertes 2 (atm)

pH	- Potencial hidrogeniônico
$P_{sat1\acute{a}cido}$	- Pressão de saturação do ácido palmítico no balão (kPa)
$P_{sat1dode}$	- Pressão de saturação do dodecano no balão (kPa)
$Q_{res}$	- Poder dissipado pela resistência (Watt)
$R_{gás}$	- Constante universal dos gases ( $k.J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
rpm	- Rotação por minuto
$T_1$	- Temperatura 1 (K)
$T_2$	- Temperatura 2 (K)
$T_3$	- Temperatura 3 (K)
$T_4$	- Temperatura 4 (K)
$V_{gás}$	- Volume do gás ( $m^3$ )
$V_{prato}$	- Volume do prato ( $m^3$ )
$X_{1m}$	- Fração mássica 1 no balão volumétrico
$X_{1molar}$	- Fração molar 1 no balão volumétrico
$X_{2m}$	- Fração mássica 2 no balão volumétrico
$X_{2molar}$	- Fração molar 2 no balão volumétrico
$X_{3m}$	- Fração mássica 3 no prato
$X_{3molar}$	- Fração molar 3 no prato
$X_{4molar}$	- Fração molar 4 no prato
$X_{m2total}$	- Vazão total de gás 2 ( $m^3.s^{-1}$ )
$X_{mtotal}$	- Vazão total de gás 1 ( $m^3.s^{-1}$ )
$\rho$	- Densidade ( $kg.m^{-3}$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO .....	20
1.2	NPDEAS NO CONTEXTO DA PESQUISA .....	22
1.3	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	24
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>26</b>
2.1	MICROALGAS.....	26
2.1.1	<i>Chlorella vulgaris</i> .....	27
2.1.2	<i>Spirulina</i> sp. ....	27
2.1.3	<i>Scenedesmus</i> sp. ....	28
2.1.4	<i>Haematococcus pluvialis</i> .....	28
2.1.5	<i>Dunaliella salina</i> .....	29
2.2	BIODIESEL.....	29
2.2.1	Biodiesel de microalgas.....	31
2.3	CULTIVO DE MICROALGAS .....	33
2.4	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGAS .....	36
2.4.1	Extração por solvente orgânico .....	38
2.4.2	Extração por solvente em <i>Soxhlet</i> .....	39
2.4.3	Extração por fluido supercrítico .....	39
2.4.4	Extração assistida por micro-ondas.....	40
2.4.5	Extração assistida por ultrassom .....	41
2.5	PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE MICROALGAS .....	42
2.5.1	Trabalhos publicados sobre a produção de hidrocarbonetos de microalgas .....	43
2.5.2	Microalga <i>Botryococcus braunii</i> para produção de hidrocarbonetos .....	47
2.6	PRINCÍPIOS DA DESTILAÇÃO E MODELAGEM MATEMÁTICA .....	50
2.7	DESAFIOS .....	56
2.8	OBJETIVO GERAL.....	56
2.8.1	Objetivos específicos.....	57
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>58</b>
3.1	DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS.....	58
3.2	DESTILAÇÃO FRACIONADA DO ÓLEO BRUTO DE MICROALGAS .....	63
3.2.1	Cromatografia em coluna com sílica gel para purificação dos compostos.....	64

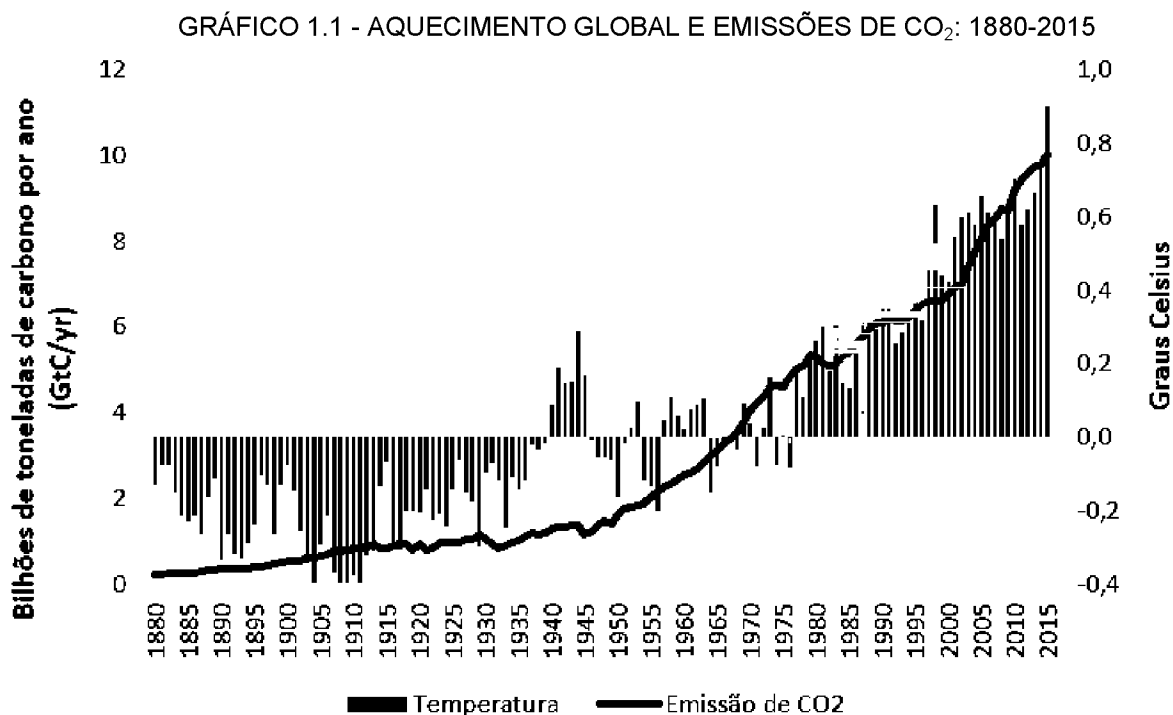
3.3	DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO.....	67
3.4	CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS.....	68
3.5	MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA.....	69
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>84</b>
4.1	DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS.....	84
4.2	DESTILAÇÃO FRACIONADA DO ÓLEO BRUTO DE MICROALGAS .....	86
4.2.1	Cromatografia em coluna com sílica gel para purificação dos compostos.....	89
4.3	DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO.....	90
4.4	CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS.....	91
4.5	MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA.....	108
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>115</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO

O crescimento contínuo da população resultou em uma maior demanda de energia necessária em todo mundo. Atualmente, os combustíveis fósseis fornecem cerca de 90% da demanda global de energia (YEN et al., 2013). Além do fato dos recursos petrolíferos serem limitados, o uso extensivo de combustíveis fósseis contribui para o aumento do CO<sub>2</sub> na atmosfera que resulta no aquecimento global (ORTIZ et al., 2016; HOPPE et al., 2016). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), 40% da energia primária são consumidas pelo transporte e contribui com 71% da emissão dos gases de efeito estufa (MOHAN et al., 2006; PHAM et al., 2016).

Este fenômeno pode levar a mudanças catastróficas no clima da Terra. Alguns dados disponíveis sugerem que os cientistas têm sido conservadores quanto às suas previsões sobre os impactos da mudança climática (BRYSSSE et al., 2013; LADHA et al., 2016). O GRÁFICO 1.1 mostra a emissão global de CO<sub>2</sub> e o aumento da temperatura desde 1880 até 2015.



FONTE: Projeto carbono global e Administração nacional oceânica e atmosférica (2015).

O gráfico mostra que existe uma relação muito forte entre as emissões de carbono e o aumento da temperatura global. Entre os anos de 1880 e 1900 a temperatura estava 0,2°C abaixo da média da temperatura do século XX. Entre 1901 e 1950 a média da temperatura ficou 0,15°C abaixo do século passado e entre 1951 e 2000 ficou 0,15°C acima da média. Porém, o ano de 1998 foi o mais quente do século XX e ficou 0,63°C acima da média do século. Comparando o século XXI com o passado, houve um aumento significativo, pois, a temperatura em 2015 ficou 0,90°C acima da média e no primeiro semestre de 2016 ficou 1°C acima da média do século XX (ALVES, 2016).

Portanto, o contínuo uso de combustíveis fósseis como principal fonte de energia é amplamente discutido por ser insustentável. Isto forçou governos e setores de pesquisa a procurar substitutos dos combustíveis fósseis para fontes mais limpas e renováveis. O biodiesel é considerado como a principal fonte alternativa para os combustíveis fósseis e, recentemente, está recebendo atenção em todo mundo. A produção global de biocombustíveis foi estimada em 127,7 bilhões de litros durante o ano de 2014 sendo 23% como biodiesel (LINS, 2014). O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes fontes, como óleos vegetais (soja, palma, girassol, algodão, amendoim e outros), gordura animal e pelo reuso de óleo (KNOTHE, 2006).

Atualmente, no Brasil a principal biomassa utilizada para a obtenção de biodiesel é a soja (*Glycine* sp.), atendendo a 80% da produção de biodiesel no cenário nacional. Entretanto, a soja não será capaz de acompanhar a produção de biocombustível sem a destinação de áreas agricultáveis livres para a produtividade dessa biomassa (CHISTI, 2007). No entanto, a procura por novas fontes para a produção de biocombustíveis não se limita a óleos vegetais e gordura animal, mas também de microalgas (MA e HANNA, 1999).

As microalgas podem produzir diferentes tipos de biocombustíveis renováveis, dentre eles se destacam o biometano, produzido por digestão anaeróbica da biomassa algal (SPOALORE et al., 2006); o biodiesel, derivado de óleo microalgal (GAVRILESCU e CHISTI, 2005; BANERJEE et al., 2002); o biohidrogênio, produzido fotobiologicamente (GHIRARDI et al., 2000) e hidrocarbonetos de cadeia longa, que podem ser usados diretamente como combustível ou como aditivos em combustíveis derivados do petróleo (VIDYASHANKAR et al., 2015).

## 1.2 NPDEAS NO CONTEXTO DA PESQUISA

O Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS) situado na Universidade Federal do Paraná (UFPR) cultiva microalgas para posterior produção de biocombustíveis e seus derivados. A produção é feita em fotobiorreatores (FBR) compactos produzidos pelo próprio grupo e colaboradores e são compostos por tubos de PVC (policloreto de vinila) transparentes em que cada reator possui capacidade total de 10 m<sup>3</sup>. Os cultivos são desenvolvidos em meios variados, a aeração é realizada por compressores industriais e a circulação é feita por bombas centrífugas. A FIGURA 1.1 mostra como é o fotobiorreator do NPDEAS.

FIGURA 1.1 - FOTOBIORREATOR DE 10 m<sup>3</sup> DO NPDEAS



FONTE: Adaptado de NPDEAS (2016).





reaproveitamento energético. A linha alaranjada mostra que os restos sólidos da extração de óleo também são reaproveitados em um processo de biodigestão, que gera o biogás, composto principalmente de metano, que também pode ser utilizado como combustível para geração de energia elétrica.

Neste contexto, este trabalho tem como motivação apresentar um estudo para produção de hidrocarbonetos de microalgas, utilizando o óleo bruto extraído e purificado no NPDEAS em escala piloto; além de análises cromatográficas com espectrometria de massas para determinar os hidrocarbonetos presentes na amostra, teste de poder calorífico e uma modelagem matemática de uma coluna de destilação foram feitos como complemento do trabalho.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, no qual auxiliará o leitor a ter um melhor entendimento do projeto desenvolvido.

**Capítulo 1: Introdução.** Conta com uma breve contextualização sobre a necessidade da redução das emissões dos gases de efeito estufa, da busca por novas fontes energéticas e do cultivo de microalgas dentro do NPDEAS para produção de biocombustíveis e seus coprodutos.

**Capítulo 2: Revisão Bibliográfica.** Apresenta uma revisão da literatura acerca dos assuntos abordados neste trabalho, sendo dividida nos seguintes temas: microalgas, biodiesel a partir de oleaginosas e de microalgas, como cultivar as microalgas, métodos de extração dos lipídeos, produção de hidrocarbonetos a partir de microalgas, destilação e modelagem matemática de uma coluna de destilação. Ao final da revisão são apresentados os desafios, o objetivo geral e os objetivos específicos do trabalho.

**Capítulo 3: Materiais e Métodos.** Apresenta uma explicação detalhada sobre como foram realizados os experimentos e a modelagem matemática; para que o objetivo geral e os objetivos específicos propostos nessa dissertação sejam alcançados. Os materiais e métodos empregados em todos os experimentos estão expostos de uma maneira simples para que o leitor possa entender tudo o que foi realizado durante esse projeto.

**Capítulo 4: Resultados e Discussões.** Descreve todos os resultados obtidos no trabalho e discute a viabilidade do cultivo de microalgas para produção de hidrocarbonetos, além de analisar o modelo matemático da coluna de destilação através de gráficos mostrando o potencial para o uso na separação dos compostos voláteis de uma amostra.

**Capítulo 5: Conclusão.** Faz uma síntese dos resultados obtidos ao longo da dissertação levando em conta o objetivo geral e os objetivos específicos listados, concluindo se foram satisfatórios ou não.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 MICROALGAS

Microalgas são organismos fotossintéticos microscópicos que podem crescer rapidamente e viver em condições adversas, são encontrados em ambientes aquáticos (marinhos e de água doce) e terrestres (MOAZAMI et al., 2011). A composição bioquímica das microalgas varia de acordo com as espécies e suas condições de crescimento, como luz, temperatura, pH, salinidade e nutrientes (HU, 2013). Estima-se que existem mais de 50.000 espécies de microalgas, mas apenas um número limitado, cerca de 30.000 foram estudadas e analisadas (RICHMOND, 2004).

As microalgas podem crescer autotroficamente utilizando uma fonte de luz e  $\text{CO}_2$ , que é convertido em energia química através da fotossíntese, também podem ser cultivadas heterotroficamente, isto é, utilizando apenas compostos orgânicos como fonte de carbono e energia, ou ainda em sistema de cultivo mixotrófico. Neste sistema usam-se, simultaneamente, a fonte luminosa e o substrato orgânico como fonte de energia, além de  $\text{CO}_2$  e substrato orgânico como fontes de carbono (CHOJNAKA e MARQUEZ-ROCHA, 2004).

Durante os últimos 50 anos, extensas pesquisas foram realizadas em microalgas e como elas podem ser utilizadas em uma ampla variedade de processos, ou para fabricação de muitos produtos práticos ou econômicos importantes. A primeira grande produção de microalgas começou no início dos anos 1960 no Japão pelo Nihon Chlorella com a cultura da *Chlorella*. O interesse no uso de microalgas como biocombustíveis aumentou durante o ano de 1970, durante a primeira crise do petróleo (SPOALORE et al., 2006).

O cultivo de microalgas também tem sido realizado objetivando a produção de biomassa com vistas à elaboração de alimentos, biocombustíveis tais como: biodiesel (TRAN et al., 2013), bioetanol (HO et al., 2013), biohidrogênio (LIU et al., 2013), biometano (HEAVEN et al., 2011) e também na obtenção de compostos naturais com alto valor no mercado mundial (DERNER et al., 2006). Dentre esses compostos, podem-se destacar os ácidos graxos, carotenóides, ficobilinas, polissacarídeos, vitaminas e uma variedade de bioativos naturais, ou seja, desta forma, as microalgas apresentam potencial de uso no desenvolvimento de alimentos

funcionais, por suas propriedades específicas a exemplo da elevada atividade oxidante (MORAIS e COSTA, 2008; MIRANDA et al., 1998). Algumas espécies de microalgas podem atingir grandes quantidades de óleo podendo alcançar até 75% de sua biomassa seca (SCHNEIDER, 2006; CHISTI, 2007). Principais microalgas de interesse industrial:

#### 2.1.1 *Chlorella vulgaris*

As espécies de *Chlorella* são encontradas em todos os ambientes aquáticos, tem ciclos de vida e necessidades nutricionais simples. A partir de 1964 começou sua comercialização como alimento saudável na forma de comprimidos. A quantidade total produzida foi de 200 toneladas ano em 1975. Nos anos de 1980 a produção tinha passado de 1000 toneladas ano e aproximou-se de 2000 toneladas ano na década de 1990. A substância mais importante para a saúde humana descoberta na *Chlorella* foi o  $\beta$ -1,3 glucano, que é um imunoestimulador ativo e tem outras funções, tais como um eliminador de radicais livres e um redutor de lipídeos sanguíneos (RICHMOND, 2004).

#### 2.1.2 *Spirulina* sp.

As espécies de *Spirulina* são encontradas em uma variedade de ambientes, particularmente em águas alcalinas, salobras e salinas. O seu uso na dieta humana tem pelo menos 700 anos (CIFERRI, 1983). Contém grande quantidade de proteína, polissacarídeos, ficobiliproteínas, carotenóides, vitaminas (especialmente B12) e minerais. A produção dessa biomassa em todo mundo no ano de 2000 foi de 2000 toneladas ano (RICHMOND, 2004). Atualmente sua produção pode chegar perto de 5000 toneladas por ano e pode se vender por 10 mil dólares à tonelada ou mais, dependendo da sua origem e qualidade (LUNDQUIST et al., 2010).

### 2.1.3 *Scenedesmus* sp.

Foi previamente investigada como fonte de alimento nutricional, onde em geral são incorporadas em alimentos como, pudins de fruta, ravióli, macarrão e sopas (RICHMOND, 2004). Também servem para preparação de suplementos alimentares para animais, pois têm benefícios incluindo, resposta imunológica aprimorada, aumento de fertilidade, melhor controle de peso e pele mais saudável (PULZ, 2004). Estudos demonstram que a *Scenedesmus* sp. está entre uma das estirpes de microalgas que apresentam resultados promissores para bio-mitigação da emissão de CO<sub>2</sub> (CHIU et al., 2008; ROSENBERG et al., 2011; SYDNEY et al., 2010). Quando utilizada em cultura mista a *Scenedesmus* sp. torna-se adequada para a produção de biodiesel, pois possui grande quantidade de ácido oleico (MILANO et al., 2016).

### 2.1.4 *Haematococcus pluvialis*

É cultivada como fonte de carotenóides, mais especificadamente astaxantina (AZEREDO, 2012). Em princípio a sua produção como fonte de astaxantina natural é relativamente simples, uma vez que as culturas crescem facilmente em um meio de nutrientes simples. No entanto, como a *Haematococcus pluvialis* cresce em um meio de cultura neutro, a contaminação por outras estirpes de microalgas, ameba e protozoários pode representar problemas (RICHMOND, 2004). Assim, a melhor forma de cultivar a microalga é em reatores fechados, onde existe máximo controle de vários parâmetros como, temperatura, pH, salinidade, fonte de minerais entre outros (RANJBAR et al., 2008).

O principal mercado para a astaxantina é como fonte de pigmentação na aquicultura, principalmente salmão, truta e *seabram* (RICHMOND, 2004). Possui uma baixa produção, apenas 100 toneladas por ano devido aos vários fatores que interferem na sua produtividade, o preço da tonelada da astaxantina pode custar em média de 10 mil dólares (LUNDQUIST et al., 2010).

### 2.1.5 Dunaliella salina

Pode ser encontrada em uma ampla gama de habitats marinhos, como oceanos, lagos salgados, pântanos salgados, lagoas salgadas e valas perto do mar. Desde 1980 utiliza-se esse tipo de alga para produzir  $\beta$ -caroteno natural (RICHMOND, 2004). Existe a necessidade de alta incidência luminosa para a maximização da produção do  $\beta$ -caroteno e o preço pode variar de 300 até 3000 dólares por quilograma de acordo com as especificações e demanda (AZEREDO, 2012; RICHMOND, 2004).

## 2.2 BIODIESEL

A demanda mundial de energia está aumentando constantemente, estima-se um aumento de 40% da utilização de combustíveis fósseis até 2025. Os combustíveis fósseis são fontes de energia não renováveis e que um dia poderão se esgotar, além do fato de que o uso excessivo gera uma grande liberação de  $\text{CO}_2$  para atmosfera. Assim, o uso de um combustível alternativo torna-se necessário (HIRSCH et al., 2005). A energia renovável proporcionará uma geração de energia mais limpa, além da redução de gases de efeito estufa na atmosfera (SINGH e OLSEN, 2011). Existem algumas fontes de energias alternativas, como energia solar, eólica, biomassa, geotérmica e oceânica, que contribuem para um menor impacto ambiental do que os combustíveis fósseis (SHUNMUGAM, 2009).

O biodiesel pode ser usado como substituto ao óleo diesel de forma integral ou em mistura, sendo um combustível alternativo atraente, devido as suas características amigáveis com o meio ambiente, ao mesmo tempo em que possui características compatíveis ao óleo diesel derivado do petróleo (GUPTA e TUOHY, 2013). O biodiesel é, na sua essência, um conjunto de ésteres monoalquil de ácidos graxos de cadeia longa, derivado principalmente de acilgliceróis de óleos vegetais (MEHER et al., 2006). Quando comparado ao diesel convencional, o biodiesel contém maiores taxas de oxigênio e menores taxas de enxofre e nitrogênio, além de menor emissão de benzeno, tolueno e monóxido de carbono em sua combustão (TICA et al., 2010). A redução na emissão de poluentes é da ordem de 68% de hidrocarbonetos não queimados, 40% de material particulado, 44% de monóxido de

carbono, 100% de óxidos de enxofre, e 80% a 90% de hidrocarbonetos policíclicos (LEDUC et al., 2009; WU e LEUNG, 2011). A TABELA 2.1 mostra os tipos de matérias-primas que são usadas ao redor do mundo para a produção de biodiesel (AHMAD et al., 2010).

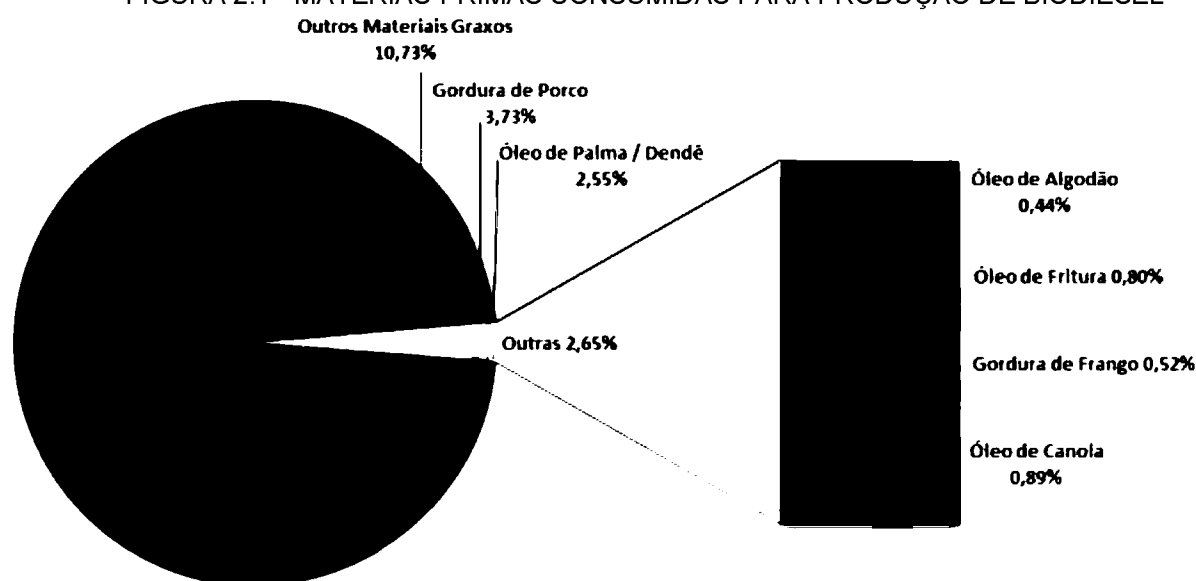
**TABELA 2.1 - MATÉRIAS-PRIMAS ATUAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO MUNDO**

<b>País /Região</b>	<b>Matéria-prima</b>
Estados Unidos	Soja
Europa	Canola e Girassol
Oeste do Canada	Óleo de Canola
África	Pinhão-manso
Índia	Pinhão-manso
Malásia/Indonésia	Palma
Espanha	Óleo de linhaça
Grécia	Semente de Algodão

FONTE: Adaptado de AHMAD (2010).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no Brasil existem atualmente 51 plantas produtoras de biodiesel que estão em operação e correspondem a uma capacidade total de 20.930,81 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>. Em 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória em todo território nacional, a partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8%, em volume, conforme a Lei 13,263/2016. A FIGURA 2.1 mostra o perfil de matérias-primas consumidas no Brasil para produção de biodiesel durante o mês de janeiro de 2017.

**FIGURA 2.1 - MATÉRIAS-PRIMAS CONSUMIDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**



FONTE: Adaptado de ANP (2017).

Matérias-primas como: canola (LANG et al., 2001), soja (CELIKTEK et al., 2010; HAAS, 2005), óleo de palma (SUMATHI et al., 2008; KANSEDO et al., 2009) e girassol (SILLERMARINKOVI e TOMASEVIC, 1998; RATTANAPRHA e SRINOPHAKUN, 2010) são considerados como matérias-primas de primeira geração de biodiesel, pois cerca de 95% deste tipo de biodiesel é feito a partir de óleo comestíveis. O uso dessa fonte tem gerado muitos problemas, principalmente devido ao seu impacto sobre mercados globais de alimentos e segurança alimentar (BRENNAN e OWENDE, 2010).

Os biocombustíveis de segunda geração podem ser produzidos a partir de óleo de canola, gordura animal, óleo de cozinha residual (FELIZARDO et al., 2006; KULKARNI e DALAI, 2006), pinhão-mansão e não causam impactos na produção de alimentos (BARNWAL e SHARMA, 2005). A segunda geração de biocombustíveis ainda apresenta muitos desafios, como alto custo, baixa densidade energética e grande quantidade de água e nutrientes para sua produção (SIMS et al., 2006), além do fato de estarem em um estágio de pesquisa e desenvolvimento (NAIK et al., 2010). Outra desvantagem do biodiesel derivado de óleo vegetal e gordura animal é que em temperatura ambiente geralmente são sólidos. Além disso, a maioria das gorduras animais contém uma maior quantidade de ácidos graxos saturados, o que torna a transesterificação difícil, resultando em problemas durante o processo de produção (SINGH e SINGH, 2010).

### 2.2.1 Biodiesel de microalgas

A matéria-prima da terceira geração que são as microalgas surge como uma das fontes alternativas mais promissoras para produção de uma variedade de biocombustíveis diferentes, por exemplo, biodiesel, biohidrogênio, biometano e bioetanol (BANERJEE et al., 2002; GUSCHINA e HARWOOD, 2006). As microalgas têm potencial de produzir um alto rendimento de óleo que pode ser até 25 vezes maior do que o rendimento das culturas tradicionais de biodiesel (MINOWA et al., 1995). A TABELA 2.2 mostra a comparação na produção de óleo de microalgas com outras plantas oleaginosas.

As microalgas se reproduzem fazendo fotossíntese, convertendo a energia solar em energia química (SHEEHAN et al., 1998), são capazes de fixar CO<sub>2</sub>,



facilitando a redução dos níveis de dióxido de carbono na atmosfera, estes níveis que são considerados um problema global (RODOLFI et al., 2009). Normalmente dobram sua biomassa dentro de 24 horas e o tempo de duplicação durante o crescimento exponencial são geralmente baixos, em períodos de 3,5 horas (CHISTI, 2007). Algumas espécies têm um teor óleo na faixa de 20% a 50% de sua biomassa seca, mas produtividades mais elevadas podem ser alcançadas (MATA et al., 2010). Muitas estirpes de microalgas podem ser cultivadas em uma série de ambientes inadequados para o crescimento de outras culturas, tais como: água salgada ou salobra e terras não aráveis que são impróprias para a agricultura convencional (PATIL e TRAN, 2008).

TABELA 2.2 - COMPARAÇÃO ENTRE MICROALGAS E OUTRAS MATERIAS-PRIMAS DE BIODIESEL

Fonte Vegetal	Teor de Óleo (% em peso na biomassa)	Rendimento do Óleo (L óleo/ha/ano)	Terra usada (m <sup>2</sup> ano/kg de Biodiesel)	Produtividade de Biodiesel (kg de Biodiesel/ha/ano)
Milho	44	172	66	152
Cânhamo	33	363	31	321
Soja	18	636	18	562
Pinhão-Manso	28	741	15	656
Camelina	42	915	12	809
Canola	41	974	12	862
Girassol	40	1.074	11	946
Mamona	48	1.307	9	1.156
Óleo de Palma	36	5.366	2	4.747
Microalga (baixa quantidade de óleo)	30	58.700	0,2	51.927
Microalga (média quantidade de óleo)	50	97.800	0,1	86.515
Microalgas (grande quantidade de óleo)	70	136.900	0,1	121.104

FONTE: Adaptado de MATA et al (2010).

Dependendo das espécies de microalgas, outros compostos também podem ser extraídos, com valiosas aplicações em diferentes setores industriais, incluindo uma grande variedade de biopolímeros, proteínas, carboidratos e biomassa residual, que podem ser utilizados como alimentos ou fertilizantes. Além disso, para o cultivo de microalgas não há a necessidade do uso de pesticidas ou herbicidas (RODOLFI et al., 2009). Existem, no entanto, vários obstáculos tecnológicos e econômicos devem ser superados antes da produção em escala industrial de biodiesel de microalgas (HALIM et al., 2012).

## 2.3 CULTIVO DE MICROALGAS

Geralmente as microalgas podem ser cultivadas em três ambientes diferentes: autotróficos, heterotróficos e mixotróficos. A microalga autotrófica utiliza o CO<sub>2</sub> como fonte de carbono e a luz solar como fonte de energia para acumular lipídeos. Diversas microalgas são cultivadas autotroficamente tais como: *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus acutus*, *Navicula pelliculosa*, *Dunaliella primolecta*, *Botryococcus braunii* entre outras (MATA et al., 2010; LIANG et al., 2006). O cultivo heterotrófico é uma condição em que fontes de carbono orgânico (por exemplo, glucose, acetato e glicerol) são usadas pelas microalgas tanto como fonte de carbono e energia (MATA et al., 2010; CHOJNAKA e MARQUEZ-ROCHA, 2004), alguns exemplos de microalgas cultivadas heterotroficamente são: *Prototheca moriformis* e *Chlorella protothecoides* (XU et al., 2006). Para a cultura mixotrófica as microalgas são capazes de crescer tanto por via autotrófica ou heterotrófica, dependendo da concentração da fonte de carbono orgânico e da intensidade da luz (GRAHAM e WILCOX, 2000).

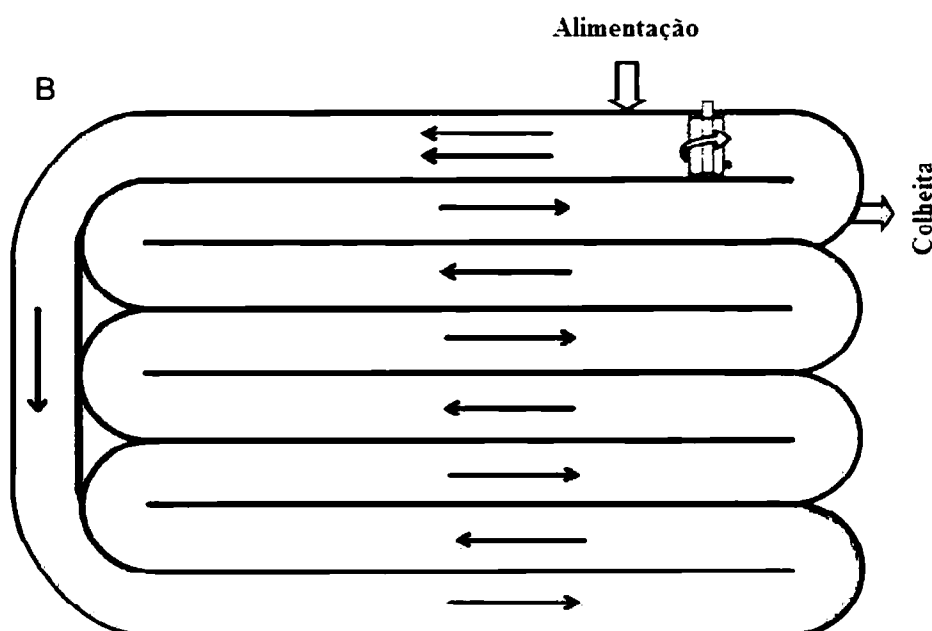
No que diz respeito às tecnologias utilizadas para o cultivo de microalgas, atualmente são utilizados fotobiorreatores, os quais podem ser classificados em dois tipos: sistemas abertos (lagoas do tipo pista, lagos, etc), e sistemas fechados (tubular, reator em placa, cônico, piramidal, fermentador, etc) (DASGUPTA et al., 2010). Hoje em dia, existe uma vasta experiência na construção e operação de sistemas abertos para a produção de biomassa de microalgas, pois eles têm sido usados desde a década de 1950. Canais de pista de corridas são construídos em terra ou concretos compactados, e, geralmente, forrado com material branco (CHISTI, 2007). Existe uma variedade de formas e tamanhos, mas o desenho comumente usado é mostrado na FIGURA 2.2.

Consiste em um canal de superfície livre de ciclo fechado, em que a circulação e misturas são alcançadas por uma roda de pás. O meio de cultura é adicionado continuamente em frente à roda de pás onde o fluxo se inicia, enquanto a colheita geralmente é feita no final do circuito, onde o processo é concluído (CHISTI, 2007).

Embora as pistas de corrida sejam sistemas de cultivo de baixo custo, possuem uma baixa produtividade de biomassa em comparação com os fotobiorreatores fechados. As principais desvantagens do sistema aberto de

produção de biomassa são perdas de água por evaporação e susceptibilidade de contaminação por espécies indesejadas. Embora o sistema aberto seja tipicamente inoculado com espécies de algas desejáveis, organismos indesejados, certamente poderão contaminar naturalmente ao longo do tempo, podendo assim reduzir drasticamente a produção de biomassa (SHEEHAN et al., 1998).

FIGURA 2.2 - VISTA DE SUPERFÍCIE DE UM SISTEMA DE CULTIVO DO TIPO PISTA DE CORRIDA



FONTE: Adaptado de ABOMOHRA et al (2016).

Fotobiorreatores fechados são projetados para suprir as limitações dos sistemas de lagoas abertas (RICHMOND, 2004). Possuem uma maior eficiência e produtividade de biomassa, menores tempos de colheita, risco de contaminação reduzida e podem ser usados para cultivar uma maior variedade de espécies de algas quando comparado aos sistemas abertos (WANG et al., 2008; CHISTI, 2007). Além disso, eles podem usar águas residuais ou gases de combustão de usinas de energia, proporcionando benefícios ambientais adicionais (CARLSSON et al., 2007). No entanto, são muito mais caros de construir em relação ao sistema aberto. A TABELA 2.3 mostra uma comparação entre os fotobiorreatores fechados e lagoas do tipo pista de corrida para vários parâmetros de crescimento e operação.

TABELA 2.3 - COMPARAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS DE LAGOAS ABERTAS E FOTOBIORREATORES

Parâmetros	Lagoas abertas	Fotobiorreatores
Regime de operação	Lote ou semi-contínuo	Lote ou semi-contínuo
Produtividade volumétrica ( $\text{kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ )	0,117	1,54
Produção de óleo ( $\text{m}^3.\text{ha}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	56,8	78,2
Área necessária ( $\text{m}^{-2}$ ) <sup>b</sup>	7.828	5.681
Produção de biomassa ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	0,14	4
Consumo de $\text{CO}_2$ anual (kg) <sup>c</sup>	183.333	183.333
Eficiência na utilização da luz	Pobre	Alta eficiência
Escalonamento	Difícil	Fácil
Processo de controle	Difícil	Fácil
Controle de espécies	Difícil	Possível
Mistura	Muito pobre	Uniforme
Custos de operação	Baixo	Alta
Perda de água	Alta	Baixo

FONTE: Adaptado de ABOMOHRA et al (2016).

<sup>a</sup> Para microalgas com 40% de óleo por peso seco.

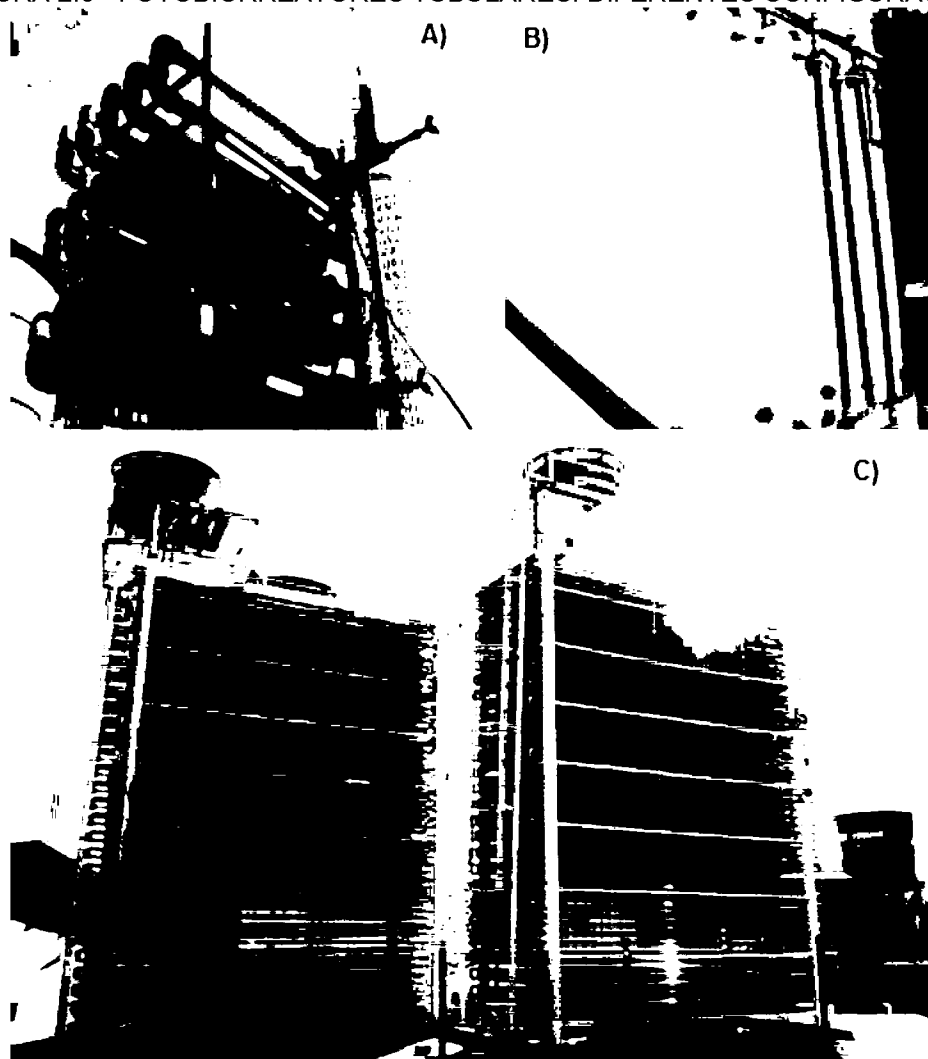
<sup>b</sup> Para atender a 50% de todas as necessidades de transporte de combustível nos Estados Unidos.

<sup>c</sup> Correspondente à produção anual de 100 toneladas de biomassa.

Os fotobiorreatos fechados são geralmente construídos com tubos transparentes de acrílico, vidro ou plásticos e podem ser dispostos horizontalmente ou verticalmente. Existem vários tipos, incluindo tubular, de placa plana, em coluna e fotobiorreatores biofilme. Podem ser do tipo *airlift*, plano inclinado, coluna de bolhas, aeração por colunas e fotobiorreatores de fluxo contínuo de vários estágios. A FIGURA 2.3 mostra um fotobiorreator tubular (e suas diferentes configurações), que são os mais utilizados e considerados os mais promissores, pois produzem alta quantidade de biomassa e tem ciclos de colheita curta (TABABA et al., 2012). Eles compreendem tubos paralelos que estão posicionados horizontalmente ou verticalmente, para maximizar a exposição ao sol.

O meio de crescimento é circulado através do reator a partir de um reservatório utilizando um dispositivo do tipo *airlift* sem partes móveis, reduzindo a contaminação e prevenindo os danos celulares causados pelo bombeamento mecânico. O dispositivo *airlift* também ajuda a remover o excesso do oxigênio, que inibe o processo fotossintético e causaria uma diminuição da biomassa microalgal (CHISTI, 2007; CAMPBELL, 2008; PATIL et al., 2005). A eficiência da cultura é altamente dependente da otimização do fluxo e da troca gasosa, e a geometria do fotobiorreator deve também maximizar a área de iluminação. A produtividade volumétrica diminui com o aumento do diâmetro do tubo, enquanto a área produtiva aumenta com o volume (MOLINA et al., 2001).

FIGURA 2.3 - FOTOBIORREATORES TUBULARES: DIFERENTES CONFIGURAÇÕES



FONTE: Adaptado de TAHER (2013).

Legendas: A – Mini-Fotobiorreator.  
 B – Reator tipo *Airlift*.  
 C – Fotobiorreator 10 m<sup>3</sup>.

## 2.4 METÓDOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGAS

Diferente das culturas energéticas terrestres, a extração lipídica para produção da biomassa microalgal é relativamente mais complexa devido à presença de uma parede celular muito espessa, que evita a liberação dos lipídeos intracelulares. Assim as prensas mecânicas muito utilizadas para extrair os lipídeos das culturas terrestres não são tão eficazes para microalgas e acabam não sendo utilizadas (LAM e LEE, 2012). De acordo com Ranjan et al (2010) uma extração lipídica efetiva se torna necessária, uma vez que existem microalgas com baixo teor

de lipídeos e que durante o processo de extração podem haver perdas, causando um impacto significativo no custo final do produto.

Para extrair os lipídeos das microalgas, estas devem ser colhidas dos fotobiorreatores, ou culturas de lagoas abertas, e serem concentradas pelo processo de filtração, centrifugação e floculação para poderem remover toda água (MERCER e ARMENTA, 2011). Após a remoção da água as algas então são secas, trituradas e pré-tratadas por trituração de grânulos, micro-ondas ou homogeneização a alta pressão para aumentar a transferência de massa dos lipídeos durante a extração. O pré-tratamento melhora consideravelmente a eficiência da extração, rompendo a estrutura celular, liberando lipídeos na mistura de solventes e aumentando o rendimento final (HALIM et al., 2012; HARUN e DANQUAH, 2011).

Os lipídeos podem ser extraídos da biomassa microalgal secas usando diferentes meios químicos e físicos. Os métodos de extração de lipídeos e a eficiência são altamente dependentes das espécies de microalgas e de sua composição química (BRENNAN e OWENDE, 2010). A extração por solvente orgânico é amplamente utilizada para extrair metabolitos como astaxantina,  $\beta$ -caroteno e ácidos graxos. Hexano, etanol, clorofórmio e éter dietílico podem extrair ácidos graxos, ácido docosahexaenóico e ácido araquidônico de várias microalgas (GRIMA et al., 2002). Outras técnicas para extração de lipídeos incluem métodos eletromagnéticos, liquefação direta, extração em *Sohxlet*, fluidos supercríticos ( $\text{CO}_2$ ), ondas ultrassônicas entre outras (HALIM et al., 2011).

Após a extração, os componentes que permanecem (solvente, água, detritos celulares e lipídeos não extraídos) são enviados para um sistema de separação sólido-líquido para remover os restos celulares (HARUN et al., 2010). Quando utilizado extração por solvente orgânico, a água e o solvente são removidos utilizando métodos de separação do tipo líquido-líquido, tais como evaporação e destilação a vácuo (HALIM et al., 2011).

A tecnologia para a produção de biodiesel a partir de microalgas deve ter alta especificidade para lipídeos para minimizar contaminantes como carboidratos e proteínas (BANERJEE et al., 2002). A purificação também deve favorecer a produção de acilgliceróis sobre outros lipídeos, tais como cetonas, clorofilas, esteróis, lipídeos polares e carotenos, que não são facilmente convertidos em biodiesel (MOJAAT et al., 2008). Além disso, a tecnologia selecionada deve ser eficiente (tanto em termos de tempo e energia), não reativa com os lipídeos,

relativamente barata (tanto em termos de custo capital quando de custo operacional) e segura (HARUN e DANQUAH, 2011). A seguir serão abordados os diferentes métodos de extração de lipídeos para produção de biocombustíveis de microalgas com suas vantagens e desvantagens.

#### 2.4.1 Extração por solvente orgânico

A extração por solvente orgânico é o método mais comum usado para extrair lipídeos da biomassa de microalgas. Isso ocorre porque o solvente possui alta seletividade e solubilidade para extrair os lipídeos e, portanto, até mesmo os lipídeos intracelulares podem ser extraídos através da difusão da parede celular das microalgas (RANJAN et al., 2010). Os solventes como n-hexano, metanol, etanol e metanol-clorofórmio são eficazes para extrair os lipídeos da microalga, mas a eficiência é altamente dependente das cepas utilizadas (LAM e LEE, 2012). A extração pode ser dividida em cinco etapas: (1) As microalgas são expostas ao solvente que penetram na membrana celular e entram no citoplasma, (2) Os solventes interagem com os lipídeos neutros através das forças de Van der Waal's para formar um complexo solvente-lipídeo, (3) Este complexo se difunde através da membrana celular, de modo que os lipídeos neutros entram na fase orgânica enquanto os complexos de água e solvente-contaminante (com hidratos de carbonos ou proteínas) entram na fase aquosa, (4) A fase orgânica é então separada, e (5) os lipídeos brutos são transesterificados para produção de biodiesel (SUALI e SARBATLY, 2012; HALIM et al., 2012; LEWIS et al., 2000).

No entanto, existem desvantagens ao usar solvente orgânico devido sua alta toxicidade para o ambiente circundante e humano. Além disso, vale a pena ressaltar que uso do n-hexano e metanol não são sustentáveis, uma vez que ambos os solventes são convencionalmente derivados de combustíveis fósseis e por isso, não são renováveis. Por outro lado, o etanol surgiu como um solvente ambientalmente favorável, uma vez que possui baixo nível de toxicidade e pode ser derivado de fontes renováveis, por exemplo, a cana de açúcar e o sorgo doce. No entanto, o etanol fornece baixa eficiência na extração, pelo fato de ser uma mistura de azeótropos (com 5 % de água) e a presença de água pode reduzir a eficiência na extração (LAM e LEE, 2012; LEE et al., 2010).

#### 2.4.2 Extração por solvente em *Soxhlet*

Em 1879 Franz von Soxhlet desenvolveu um novo aparato para extração (extração em *Soxhlet*), que durante muito tempo foi uma das técnicas mais utilizadas (TANZI et al., 2013). As vantagens dessa metodologia são que a amostra está sempre em contato com o solvente, havendo sempre sua renovação; a temperatura do sistema mantém-se relativamente alta, uma vez que o calor aplicado para o processo de evaporação é constante; possibilita um maior rendimento na extração de óleo em relação aos outros métodos (LUQUE de CASTRO e GARCIA-AYUSO, 1998). As desvantagens mais graves da extração em *Soxhlet* comparado com outras técnicas são o tempo necessário para extração e o grande volume de solvente utilizado, o qual não é somente de altos custos, mas também pode ser nocivo à saúde e ao meio ambiente (DE CASTRO e PRIEGO-CAPOTE, 2010).

O aparato *Soxhlet* compreende de um recipiente de retenção com um balão de fundo redondo, um extrator *Soxhlet* propriamente dito que contém a biomassa de algas e um condensador. O solvente aquecido entra no condensador, que canaliza para o extrator. Um filtro obturador pode ser utilizado para evitar que a biomassa seja levada para fora junto com o solvente (LUQUE de CASTRO e GARCIA-AYUSO, 1998). Quando o solvente orgânico alcança seu volume máximo no extrator, é sifonado para dentro do frasco, onde é novamente aquecido e evaporado, deixando os lipídeos brutos para trás (WANG e WELLER, 2006).

#### 2.4.3 Extração por fluido supercrítico

É um dos métodos mais promissores por ser ambientalmente correto e que tem o potencial para modificar os métodos tradicionais de extração. O princípio básico dessa metodologia é alcançar uma determinada fase (supercrítica) que está acima do ponto crítico de um fluido, no qual a curva que separa a fase líquida e vapor desaparece, restando apenas uma única fase homogênea (SAWANGKEAW et al., 2010). Na fase supercrítica, as propriedades termofísicas, como densidade, viscosidade, difusividade e constante dielétrica de um fluido tendem a mudar completamente dependendo da temperatura e pressão. As mudanças das propriedades termofísicas transformam o fluido em um poderoso solvente que



melhora a eficiência da extração. Vários fluidos supercríticos estão sendo explorados atualmente, tais como, etileno, etano, metanol, etanol, benzeno, tolueno, água e CO<sub>2</sub> (MENDES et al., 2003; SAWANGKEAW et al., 2010). Entre os fluidos citados o CO<sub>2</sub> foi o que mais recebeu atenção, pois é tipicamente usado na extração de fármacos e produtos a partir de microalgas (JAIME et al., 2007; KITADA et al., 2009).

Uma unidade de extração simples consiste em uma bomba de alimentação de alta pressão, uma fonte de CO<sub>2</sub>, um vaso extrator, uma válvula para despressurização e uma câmara de separação. As vantagens de usar o CO<sub>2</sub> como um fluido supercrítico é que possui um alto poder de solvatação e baixa toxicidade. As propriedades de difusão/viscosidade intermediárias do fluido conduzem a um equilíbrio de transferência de massa favorável e este processo produz um extrato livre de solvente. A infraestrutura e os custos operacionais são as principais desvantagens dessa metodologia (HALIM et al., 2011).

#### 2.4.4 Extração assistida por micro-ondas

A extração assistida por micro-ondas surge como compensador de alguns problemas associados aos métodos mais tradicionais de extração, pois é um processo considerado economicamente viável e ambientalmente amigável (PAN et al., 2002). Durante este processo, são produzidas altas taxas de aquecimento onde vários fatores como, tempo, temperatura, propriedades dielétricas do processo de mistura, tipo e concentração do solvente utilizado influenciam no processo de extração assistido por micro-ondas (PAN et al., 2002; TERIGAR et al., 2010).

Quando um substrato contendo água ou outros compostos polares são colocados sob a influência de um campo elétrico oscilante, as oscilações das moléculas polares causam um atrito inter e intra-molecular. Esse atrito associado ao movimento e colisões de um número muito grande de íons carregados resulta em um aquecimento mais rápido (questão de segundos) do substrato/matriz. O aquecimento intracelular subsequente resulta em efeitos de pressurização, onde há o rompimento das membranas celulares (CHOI et al., 2006). Devido aos altos custos na produção de algas como matérias-primas para a produção de biocombustíveis, o uso de solventes como hexano para extração de óleo pode minimizar os custos da

produção final no óleo de microalgas, devido à alta eficiência na extração. O uso de hexano em conjunto de processos de aquecimentos eficientes, como processamento de micro-ondas, pode reduzir ainda mais o uso de solventes e resultar em um processo mais econômico (PEREZ-SERRADILLA et al., 2007; ROSENTHAL et al., 1996).

#### 2.4.5 Extração assistida por ultrassom

A extração assistida por ultrassom é uma técnica alternativa que possibilita a resolução dos problemas associados aos métodos convencionais, já que o processo simplifica as condições de manuseio e tratamento, proporciona uma maior pureza do produto final e elimina o pós-tratamento das águas residuais geradas neste procedimento. Também mostrou ser mais econômico e ecologicamente correto: o processo pode ser concluído em poucos minutos, reduz drasticamente a quantidade de solventes (às vezes não é utilizado nenhum solvente), bem como a energia necessária, quando comparado aos métodos convencionais, trabalha em temperaturas mais baixas ou eliminando o uso de solventes mais caros (CHEMAT et al., 2011).

Quando o método ultrassônico é utilizado em culturas líquidas, existem dois mecanismos que podem causar modificações celulares, a cavitação e a transmissão acústica. A cavitação é a produção de microbolhas como resultado da aplicação do ultrassom, que cria uma pressão nas células para romper a parede celular (SUSLICK e FLANNIGAN, 2008). A transmissão acústica facilita a mistura da cultura microalgal (KHANAL et al., 2007). As bolhas formadas pela cavitação formam ciclos de rápida compressão e descompressão que podem eventualmente ficarem instáveis e acabam implodindo, essa implosão produz ondas de choques térmicos extremamente localizados, que rompem as células das microalgas (BRUJAN et al., 2001). O efeito do ultrassom sobre os rendimentos da extração é atribuído à micromatrização e o aumento da transferência de massa produzida pela cavitação e pelo colapso das bolhas resultando na ruptura celular (ADAM et al., 2012).

## 2.5 PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE MICROALGAS

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos inteiramente por hidrogênio e carbono, é a principal fonte de combustíveis e produtos químicos básicos na sociedade moderna. Os hidrocarbonetos são formados em grande parte pelo processo abiótico, também são biossintetizados por micróbios, plantas e insetos. Portanto, a biossíntese dos hidrocarbonetos pode levar a uma nova fonte de combustíveis e produtos químicos (FU et al., 2015).

Em contraste com os organismos superiores, os microrganismos podem ser cultivados em fotobiorreatores o que pode acarretar em uma produção industrial de hidrocarbonetos (XIE et al., 2017). A parcela de hidrocarbonetos produzidos no corpo um organismo geralmente é inferior a 3% do seu peso seco (GOLEBIEWSKI et al., 2011; LADYGINA et al., 2006). As frações de hidrocarbonetos são compostos por hidrocarbonetos de cadeia curta, geralmente compostos orgânicos semi-voláteis; hidrocarbonetos de cadeia média, geralmente em forma líquida; e hidrocarbonetos de cadeia longa, as frações cerosas (JIN et al., 2016).

Entre os micróbios, as microalgas são ideais para produção de hidrocarbonetos, pois são organismos fotossintéticos que combinam uma alta produtividade de biomassa e uma forte capacidade para sintetizar e acumular ácidos graxos (BEER et al., 2009; MALCATA, 2011; HU et al., 2008; LIU e BENNING, 2013). As microalgas são atraentes produtores de biocombustíveis, como lipídeos (ácidos graxos de cadeia longa), hidrocarbonetos de cadeia longa e álcoois que podem ser utilizados diretamente como combustíveis ou como aditivos em combustíveis a base de petróleo (SAHU et al., 2013). Os hidrocarbonetos produzidos por microalgas oferecem um biocombustível que pode ser convertido em gasolina por craqueamento ou podem ser misturados diretamente com diesel e combustível de aviação (HILLEN et al., 1982).

Embora várias pesquisas sobre produção de biocombustíveis de microalgas são conhecidas, apenas poucas espécies são estudadas, tais como, *Scenedesmus obliquus*, *Dunaliella* sp, *Chlorella vulgaris* e *Nannochloropsis* sp (RODOLFI et al., 2009; ELLIOT et al., 2012; GOUVEIA e OLIVEIRA, 2009). Mesmo assim hidrocarbonetos de microalgas foram identificados em algumas espécies, por exemplo, *Chlorella* sp., *Nostoc muscorum*, *Anacystis nidulans*, *Phormidium huridum* e *Chlorogloea fritschii* (RAJA et al., 2008).

### 2.5.1 Trabalhos publicados sobre a produção de hidrocarbonetos de microalgas

Matsunaga e colaboradores (2009) fizeram um trabalho de caracterização da microalga marinha *Scenedesmus rubescens* para produção de biocombustíveis. Esta alga foi selecionada por possuir uma alta produtividade de lipídeos neutros. O crescimento da cepa foi influenciado pelas concentrações artificiais de água do mar, sendo que o crescimento de  $0,79 \text{ g.L}^{-1}$  foi obtido utilizando 100% de água do mar artificial. A acumulação de lipídeos atingiu 73% do peso celular seco em 100% de água do mar artificial sem adicionar nutrientes durante onze dias. A análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massa indica que a fração lipídica contém hidrocarbonetos, principalmente hexadecano ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) e 1-docosano ( $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$ ). Além disso, a análise calorimétrica revelou que o conteúdo energético da estirpe era de  $6.160 \text{ kcal.kg}^{-1}$ , tendo um poder calorífico equivalente ao do carvão. Assim, a microalga *Scenedesmus rubescens*, pode se tornar um recurso promissor para cultivo em ambientes salinos para a produção de biocombustíveis líquidos e sólidos.

Wang e Wang (2012) fizeram um estudo para extração, quantificação e diversificação dos componentes lipídicos de duas microalgas diferentes, *Nannochloropsis* sp., e *Schizochytrium limacinum*. Três métodos de extração foram comparados (Folch, homogeneização aquosa e homogeneização de isopropanol). Para a determinação da composição lipídica a *Nannochloropsis* (crescimento autotrófico) continha 37,0% de lipídeos polares, 41,1% de triacilgliceróis e 12,5% de material insaponificável, enquanto *Schizochytrium* (crescimento heterotrófico) apresentava lipídeos menos polares e uma menor quantidade de material insaponificável (4,5%). Além disso, a separação e quantificação mostraram que a *Nannochloropsis* continha mais glicolípideos (37,1% dos lipídeos polares totais) em comparação a *Schizochytrium* (14,3%), enquanto que *Schizochytrium* continha uma maior quantidade de fosfolípideos (85,7%) do que na *Nannochloropsis* (44,7%). Os principais componentes do material insaponificável da *Nannochloropsis* foram hidrocarbonetos e colesterol (55,5% e 37,7% da matéria total quantificada por GC-MS), que representam apenas 29,3% do material insaponificável total. Já para a *Schizochytrium*, 15,4% de esqualeno, 28,9% de colesterol e 43,2% de stigmata 4,7,22-trien-3-ol foram encontrados, e o total de hidrocarbonetos e esteróis quantificados representam 50,5% do material insaponificável. As composições

lipídicas dos dois tipos de microalgas são muito diferentes, portanto, o desempenho do processamento, como a extração de lipídeos e a conversão para biocombustíveis pode ser diferente.

Vidyashankar et al. (2015) pesquisaram sobre a caracterização de ácidos graxos e hidrocarbonetos de microalgas clorofíceas para sua utilização como fonte de biocombustíveis. Trinta e duas microalgas verdes de água doce foram utilizadas de acordo com sua produtividade de biomassa, composição de ácidos graxos e hidrocarbonetos sob condições de crescimento autotróficas. *Scenedesmus dimorphus*, *Oocystis pusilla* e *Quadrigula lacustres* foram cepas de alta produção de biomassa com menor tempo de duplicação. Seis estirpes, *Scenedesmus dimorphus*, *Scenedesmus obtusus*, *Chlorococum* sp., *Chlorococum humicola*, *Chlorella sorokiniana* e *Dictyosphaerium* apresentaram uma acumulação de lipídeos maior do que 20% de sua fração mássica na fase estacionária. Os ácidos palmítico, oleico e alfa-linolênico foram ácidos graxos encontrados em todas as espécies de microalgas. Hidrocarbonetos que podem ser misturados diretamente com combustíveis à base de petróleo foram identificados. Quatorze cepas apresentaram hidrocarbonetos acima de 10% de fração mássica em sua biomassa seca. As n-parafinas cujo comprimento da cadeia foram entre C<sub>15</sub> a C<sub>20</sub> foram hidrocarbonetos predominantes em todas as cepas. Os hidrocarbonetos isoprenóides ramificados foram detectados na *Scenedesmus* sp., constituindo 49% da fração mássica dos hidrocarbonetos totais. Grandes quantidades de n-tetradecano (40%) foram detectadas em *Kirchneriella cornuta*. A semelhança dos perfis dos hidrocarbonetos de microalgas com a fração parafínica e isoparafínica do petróleo indica a adequação de biocombustíveis derivados de algas para a mistura em combustíveis provenientes do petróleo tradicional.

Yao et al. (2015) fizeram um estudo para caracterizar os lipídeos produzidos por microalgas e fornecer dados sobre composição dos ácidos graxos, conteúdo e composição da classe de lipídeos, características dos insaponificáveis (hidrocarbonetos e esteróis) e tipo de clorofila. Cinco microalgas diferentes foram utilizadas: *Nannochloropsis* sp., *Schizochytrium limacinum*, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus* sp., e *Chlamydomonas reinhardtii*. Os lipídeos foram fracionados em triacilgliceróis (TAG), ácidos graxos livres (FFA) e lipídeos polares usando cromatografia em camada fina (TLC), a composição dos ácidos graxos nos lipídeos totais e em cada classe de lipídeos, hidrocarbonetos e esteróis foram determinados

por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS). *Scenedesmus* teve o maior nível de insaponificáveis (19% dos lipídeos totais), seguido pela *Nannochloropsis* (15%), *Chlorella* e *Chlamydomonas* (13% para ambos) e *Schizochytrium* (2%). Os principais componentes da fração insaponificável das microalgas verdes foram hidrocarbonetos, fítol (phytol) e esteróis. A *Scenedesmus* teve a maior quantidade de hidrocarbonetos (21%), enquanto a *Chlamydomonas* e *Schizochytrium* continham muito pouco hidrocarboneto. O esqualeno foi detectado por em todas as algas, exceto para *Nannochloropsis* e foi o único hidrocarboneto encontrado na *Schizochytrium*. *Chlamydomonas* foi composto principalmente por hidrocarboneto monoinsaturados de cadeia ímpar, 82% de heptadeceno e 18% de nonadeceno. *Chlorella* tinha 88% de heptadecano e 13% de esqualeno. Os principais componentes na *Scenedesmus* foram pentacosano (63%), heptadecano (6%),  $C_{25}H_{48}$  (22%) e  $C_{27}H_{54}$  (6%), *Nannochloropsis* tinha uma variedade de hidrocarbonetos de  $C_{14}$  a  $C_{30}$ , os mais abundantes foram heptadecano (8%),  $C_{25}H_{48}$  (14%), hexacoseno (7%),  $C_{27}H_{52}$  (20%) e  $C_{30}H_{44}$  (18%).

O'neil et al. (2015) analisaram a produção de hidrocarbonetos para combustível de aviação como coproduto do biodiesel de microalgas por butenólise de alkenones (alcenonas) de cadeia longa. As alcenonas de cadeia longa ( $C_{35}$ - $C_{40}$ ) são uma classe única de lipídeos biosintetizados por certas espécies de algas, incluindo a *Isochrysis*, microalga marinha desenvolvida industrialmente. Elas podem ser isoladas como um coproduto com o biodiesel e devido às suas cadeias de hidrocarbonetos oleofínicos longos são presumivelmente passíveis de uma série de tecnologias de conversão catalítica. Os rendimentos para as alcenonas isoladas e o biodiesel em relação à biomassa seca da *Isochrysis* foram 3,5 e 12% (v/v), respectivamente. As alcenonas foram então convertidas em fragmentos de hidrocarbonetos menores (faixa de combustível de aviação) por metátese cruzada com 2-butenos (butenólise) utilizando vários iniciadores comerciais de metátese com base em rutênio. A butenólise com o catalisador Hoveyda-Grubbs de segunda geração ocorreu rapidamente a 4°C, produzindo uma conversão dentro de 30 minutos para uma mistura contendo principalmente 8-decen-2-ona ( $C_{10}$ ), 2,9-undecadieno ( $C_{12}$ ) e 2-heptadeceno ( $C_{17}$ ) como isômeros cis e trans com base na análise por cromatografia gasosa.

Sorigué et al. (2016) estudaram a síntese de hidrocarbonetos a partir de ácidos graxos de cadeia longa produzidos por microalgas verdes e vermelhas.

Alcenos de cadeia C<sub>15</sub> até C<sub>17</sub> foram sintetizados por várias microalgas clorofíceas tais como, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella variabilis* que pertencem a linhagem verde e a *Nannochloropsis* sp., de linhagem vermelha. O alceno produzido pela *Chlamydomonas* foi indentificado como 7-heptadeceno, um isômero provavelmente formado pela descarboxilação do ácido cis-vacênico. Deste modo, a incubação das células intactas da *Chlamydomonas* per-deuterado D<sub>31</sub>-16:0 (palmítico) produziu ácido D<sub>31</sub>-18:0 (esteárico), ácido D<sub>29</sub>-18:1 (oleico e cis-vacênico) e D<sub>29</sub>-heptadeceno. Esses resultados mostram que a perda do grupo carboxílico de um ácido graxo monoinsaturado C<sub>18</sub> leva a formação do heptadeceno. A quantidade de 7-heptadeceno variou com a fase de crescimento, temperatura e foi estritamente dependente da luz. O fracionamento mostrou que aproximadamente 80% dos alcenos estão localizados no cloroplasto. Heptadecano, pentadecano, bem como 7 e 8-heptadecenos foram detectados em *Chlorella variabilis* e várias espécies de *Nannochloropsis*. Portanto, as microalgas têm a capacidade de converter os ácidos graxos C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub> em alcenos por um novo caminho dependente de luz.

Santillan-Jimenez et al. (2016) fizeram um estudo para extração, caracterização e purificação dos lipídeos da microalga *Scenedesmus acutus* cultivadas com gases de combustão de uma usina a carvão. A extração dos lipídeos foi baseada no método Bligh-Dyer modificado de modo a utilizar uma menor quantidade de solvente. Tanto o carvão ativado quanto a montmorilonita K10 foram utilizadas como adsorventes para a remoção da clorofila, fosfolipídeos e esteróis do óleo bruto de microalgas. O rendimento dos lipídeos utilizando esta abordagem foi semelhante ao obtido pela transesterificação *in situ* dos lipídeos na *Scenedesmus acutus*, confirmando que a adsorção é um método eficaz para remoção dos lipídeos não esterificáveis. Durante a desoxigenação do óleo de algas purificado a 260°C sobre um catalisador de hidróxido duplo em camadas de Ni-Al foi observada a desativação do catalisador, atribuída à presença de cadeias lipídicas altamente insaturadas que podem atuar como venenos adsorvendo fortemente à superfície do catalisador e/ou atuando como precursor de coque. No entanto, o aumento para 300°C deu melhores resultados, o produto líquido consistindo em 99% do peso em hidrocarbonetos semelhantes ao diesel (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>).

A TABELA 2.4 mostra de uma maneira mais simplificada os principais parâmetros de interesse dessa pesquisa, relacionando os artigos que foram estudados para produção de hidrocarbonetos. Dentre esses parâmetros estão:

espécie da microalga, forma de cultivo, meio de cultivo utilizado, método de extração, caracterização do composto, purificação do composto, escala da produção, produtos de interesse (hidrocarbonetos) e análise de poder calorífico.

### 2.5.2 Microalga *Botryococcus braunii* para produção de hidrocarbonetos

*Botryococcus braunii* é uma microalga colonial verde com uma capacidade biossintética única para produzir uma grande quantidade de hidrocarbonetos líquidos (BANERJEE et al., 2002; LARGEAU et al., 1980). Dependendo da cepa e das condições de crescimento, até 75% de sua biomassa seca podem ser hidrocarbonetos. Quando relacionada ao cultivo a *B. braunii* requer água, luz, CO<sub>2</sub> e nutrientes inorgânicos. A produtividade da cultura foi afetada por fatores como pH, pCO<sub>2</sub>, irradiância, salinidade e temperatura. Um meio Chu-13 modificado é frequentemente utilizado para o cultivo dessa microalga (BANERJEE et al., 2002). Três estirpes de *B. braunii* foram documentadas, e são diferenciadas com base nos hidrocarbonetos que produzem. A estirpe “A” produz C<sub>25</sub>-C<sub>31</sub>, n-alcadienos e trienos, A estirpe “B” produz hidrocarbonetos triterpenoides conhecidos como botryococcenos e a estirpe “L” produz o lycopadieno, um tetraterpeno C<sub>40</sub> (BANERJEE et al., 2002; NIEHAUS et al., 2011).

Ao contrário de qualquer outra microalga a *B. braunii* acumula a maioria de seus hidrocarbonetos em uma matriz extracelular, não no meio da cultura. Portanto, a *B. braunii* é considerada como uma das principais microalgas para produção de hidrocarbonetos (MOHEIMANI et al., 2014). Uma metodologia clássica para determinar o conteúdo de hidrocarbonetos líquidos da *B. braunii* é uma extração com hexano seguido por uma análise gravimétrica do extrato seco. Este extrato geralmente é considerado como a fração de hidrocarbonetos, considerando que o solvente pode entrar facilmente nos metabolitos extracelulares (XU et al., 2012; FURUHASHI et al., 2013). No entanto, a biossíntese dos lipídeos de éter ou carotenóides é outra característica importante, além da produção de hidrocarbonetos. Essas moléculas também podem ser extraídas com hexano em um curto período de tempo, levando a uma superestimação do conteúdo de hidrocarbonetos (METZGER et al., 1993).



TABELA 2.4 - MICROALGAS DIVERSAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS USANDO DIFERENTES PARÂMETROS

(continua)

Espécie da Microalga	Forma de Cultivo	Meio de Cultivo	Método de Extração	Caracterização do Composto	Purificação do Composto	Escala da Produção	Produtos de Interesse	Poder Calorífico	Autor (es)
- <i>Scenedesmus rubescens</i>	- Erlenmeyer	- Meio IMK <sup>(a)</sup> dissolvido em 1L de água do mar artificial	- Liofilização - Hexano - Sonicação	- GC-MS <sup>(e)</sup>	- Coluna com sílica gel	- Laboratorial	- Hexadecano - 1-docosano - 1-tetradeceno - 1,19-eicosadieno	6.160 kcal,kg <sup>-1</sup>	Matsunaga et al (2009)
- <i>Nannochloropsis</i> sp, (autotrófico) - <i>Schizochytrium limacinum</i> (heterotrófico)	- Biorreator com glicerol como fonte de carbono para ( <i>Schizochytrium limacinum</i> )	—	- Método de Folch, AH e IH para ( <i>Nannochloropsis</i> sp.)	- TLC-GC <sup>(f)</sup> - Insaponificável usando o método AOCS Ca 6b-53	—	- Laboratorial	- Diferentes tipos de hidrocarbonetos	—	Wang e Wang (2012)
- 32 cepas de água doce colhidas da Índia	—	- Meio BBM <sup>(b)</sup> em todas as cepas	- Hexano	- GC-FID <sup>(g)</sup> - GC-MS	- Coluna com sílica gel	- Laboratorial	- n-parafinas - Hexadecano - Heptadecano - Octadecano - Nonadecano - Eicosano em todas as cepas	—	Vidyashankar et al (2015)
- <i>Nannochloropsis</i> sp. - <i>Schizochytrium limacinum</i> - <i>Chlorella vulgaris</i> - <i>Scenedesmus</i> sp. - <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	- Pasta Congelada - Reator (5L) com glicerol - Fotobiorreator (autotrófico) - Lagoa Aberta - Fotobiorreator 5L (autotrófico)	—	- Isopropanol - Cloroformio + metanol	- GC-FID - GC-MS - Insaponificável usando o método AOCS Ca 6b-53 <sup>(h)</sup>	- Coluna com sílica gel	- Laboratorial	- Hexadecano - Heptadecano - Heptadecano - Octadecano - Nonadecano - Heneicosano - Esqualeno	—	Yao et al (2015)

(conclusão)

Espécie da Microalga	Forma de Cultivo	Meio de Cultivo	Método de Extração	Caracterização do Composto	Purificação do Composto	Escala da Produção	Produtos de Interesse	Poder Calorífico	Autor(es)
- <i>Isochrysis</i> sp.	- Lagoas sob luz solar natural	- F / 2 <sup>(c)</sup> modificado	- Extração por solvente em <i>Soxhlet</i>	- GC-FID - GC-MS	- Coluna com sílica gel	- Laboratorial	- Mistura de hidrocarbonetos C10-C19, contendo predominantemente 2,9-undecadieno	—	O'neil et al (2015)
- <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> - <i>Chlorella variabilis</i> - <i>Nannochloropsis</i> sp.	- Fotobiorreator (1L) com turbidostato	- Meio TAP <sup>(d)</sup> médio - Água do mar artificial	—	- GC-MS	—	- Laboratorial	- Alcenos de cadeia C <sub>15</sub> até C <sub>17</sub>	—	Sorigué et al (2016)
- <i>Scenedesmus acutus</i>	- Erlenmeyer de 500 mL - (PBRs) de 7,5 L - PBR de tubo vertical de 1200 L	- Gases de combustão de uma usina a carvão	- Bligh e Dyer	- GC-MS	- Carvão ativado - Montmorilonita K10	- Laboratorial	- Hidrocarbonetos lineares C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>	—	Santillan-Jimenez et al (2016)

FONTE: O autor (2018).

Legendas: (a) Daigo IMK, (b) Meio Bold's Basal, (c) Meio Guillaards com concentração dividida por dois, (d) Tris-Acetato-Fosfato, (e) Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa, (f) Cromatografia gasosa/cromatografia em camada delgada, (g) Cromatografia gasosa com detector por ionização em chamas, (h) material insaponificável.

As culturas de *Botryococcus braunii* obtiveram interesse considerável em estudos recentes para aplicação como biocombustíveis. De fato, os hidrocarbonetos obtidos a partir dessa microalga são próximos às frações de óleo pesado e podem ser transformados em combustíveis para jatos por hidrocrackeamento (MURATA et al., 2014). Hillen et al. (1982) após o hidrocrackeamento do óleo da *Botryococcus braunii*, adquiriu um destilado composto por 67% de gasolina, 15% de combustível de aviação, 15% de diesel e 3% de óleo residual. As propriedades físicas possuem uma influência direta na combustão de um motor automotivo (LIU et al., 2012). Entretanto a *Botryococcus braunii* possui uma baixa taxa de crescimento e um tempo médio de duplicação em torno de 36,5 horas, além da baixa produtividade da biomassa ( $34 \text{ mg.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ ) (BANERJEE et al., 2002). Esses são os principais fatores que limitam a produção dessa microalga em escala industrial (KRZEMINSKA et al., 2014).

A TABELA 2.5 mostra diferentes autores que cultivaram a microalga *Botryococcus braunii* tanto “A”, “B” e “L” para produção de hidrocarbonetos, usando diferentes parâmetros como: formas de cultivo, meio de cultivo, método de extração, caracterização, purificação e escala. Enquanto Jin et al. (2016) fizeram um estudo com os avanços e oportunidades recentes do uso da *Botryococcus braunii* para produção de biocombustíveis e hidrocarbonetos. Em outro momento, Banerjee et al. (2002) estudaram a microalga *Botryococcus braunii* como uma fonte renovável de hidrocarbonetos e outros produtos químicos, sendo que esses foram artigos de revisão.

## 2.6 PRINCÍPIOS DA DESTILAÇÃO E MODELAGEM MATEMÁTICA

A destilação tem sido importante para a humanidade desde as primeiras civilizações; os produtos destilados determinaram e influenciaram os desenvolvimentos culturais em todo o mundo. Exemplos importantes de tais produtos são o álcool etílico e a gasolina (GORAK e SORENSEN, 2014).

A destilação é hoje a operação unitária mais utilizada para separação de misturas líquidas nas indústrias química e petroquímica. Pode-se definir a destilação como um processo físico no qual, mediante calor, separam-se os componentes voláteis de uma mistura líquida por evaporação. Nesse processo, a concentração do

TABELA 2.5 - *Botryococcus braunii* PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS USANDO DIFERENTES PARÂMETROS

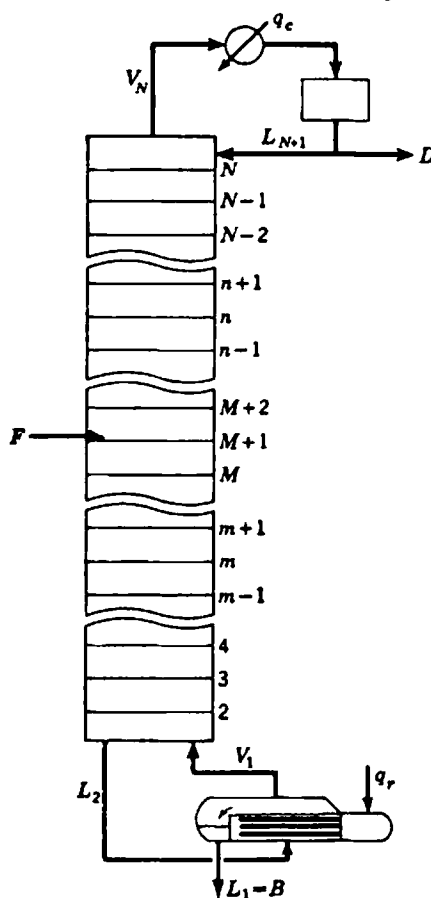
Espécie da Microalga	Forma de Cultivo	Meio de cultivo	Método de Extração	Caracterização do Composto	Purificação do Composto	Escala da Produção	Autor (es)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Garrafão de Policarbonato	- Chu 13 <sup>(a)</sup> modificado	- Éter dimetil	- GC-MS <sup>(f)</sup>	- Sílica Gel	- Laboratorial	Kanda et al (2013)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Lagoa tipo pista	—	- Solventes orgânicos	- GC-MS	—	- Laboratorial	Ashokkumar et al (2014)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Coluna de Bolhas	- Chu 13 modificado	- Folch e Dyer	- GC-MS	—	- Laboratorial	Gouveia et al (2017)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Frascos Roux	- Chu 13 modificado	- Agitação + Hexano	- GC-MS	- Sílica Gel	- Laboratorial	Saga et al (2015)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Erlenmeyer	- Chu 13 modificado	- Solventes orgânicos	- GC-MS	—	- Laboratorial	Samori et al (2010)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Lagoa tipo pista e circular	- Chu 13 modificado	- Pilão + Hexano	- GC-MS	- Sílica Gel	- Laboratorial	Rao et al (2012)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Erlenmeyer	- Chu 13 modificado	- Bligh e Dyer	- TLC – FID <sup>(g)</sup>	—	- Laboratorial	Talukdar et al (2013)
- <i>Botryococcus braunii</i>	—	- BBM <sup>(b)</sup> - Chu 13	- Pilão + Hexano	- GC-MS	—	- Laboratorial	Dayananda et al (2007)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Frascos de vidro	- Chu 13 modificado e meio salino	- Liofilização + Solvente orgânico	—	—	- Laboratorial	Furuhashi et al (2016)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Frascos Roux	- Chu 13 modificado	- Liofilização + Solvente orgânico	- GC-MS por impacto de elétrons	—	- Laboratorial	Atobe et al (2015)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Fotobiorreator	- AF-6 modificado <sup>(c)</sup> - 2P-AF-6 <sup>(d)</sup>	- Solvente orgânico	- GC-MS	—	- Laboratorial	Jin et al (2016)
- <i>Botryococcus braunii</i>	- Frascos de Nalgene	- Meio K <sup>(e)</sup>	- Funis de separação com Hexano	- GC-FID <sup>(h)</sup>	—	- Laboratorial	Tsutsumi et al (2017)

FONTE: O autor (2018).

Legendas: (a) (c) (d) São meios de cultivos utilizados especialmente para produção da *Botryococcus braunii*, (b) Meio Bold's Basal, (e) Meio produzido com água do mar, (f) Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa, (g) Cromatografia em camada fina com detector por ionização em chamas, (h) Cromatografia gasosa com detector por ionização em chamas.

componente mais volátil é cada vez mais concentrada na fase vapor, por exemplo, na destilação álcool, o componente mais volátil é o álcool e o menos volátil é a água. O processo é realizado em aparelhos industriais denominados colunas ou torres de destilação (LIMA e MARCONDES, 2002). Uma coluna típica de destilação do tipo bandeja e seus acessórios externos principais são mostrados esquematicamente na FIGURA 2.4.

FIGURA 2.4 - COLUNA TÍPICA DE DESTILAÇÃO DO TIPO BANDEJA



FONTE: Adaptado GORAK e SORENSEN (2014).

O material de alimentação, que deve ser separado em frações, é introduzido em um ou mais pontos ao longo do invólucro da coluna. Devido à diferença de gravidade entre o vapor e as fases líquidas, o líquido corre pela coluna, em cascata de bandeja a bandeja, enquanto o vapor flui para cima da coluna, contatando o líquido em cada bandeja. O líquido que atinge o fundo da coluna é parcialmente vaporizado em um *reboilador* aquecido para fornecer o refluxo, que é enviado de volta para a coluna. O restante do líquido inferior é retirado como fundo, ou produto inferior. O vapor atingindo o topo da coluna é arrefecido e condensado em líquido no

condensador de “cabeça”. Parte deste líquido é retornada para a coluna como refluxo para fornecer excesso de líquido. O restante do fluxo de sobrecarga é retirado como destilado ou produto aéreo. Em alguns casos, apenas uma parte do vapor é condensada para que um destilado de vapor possa ser retirado (SEADER et al., 1997).

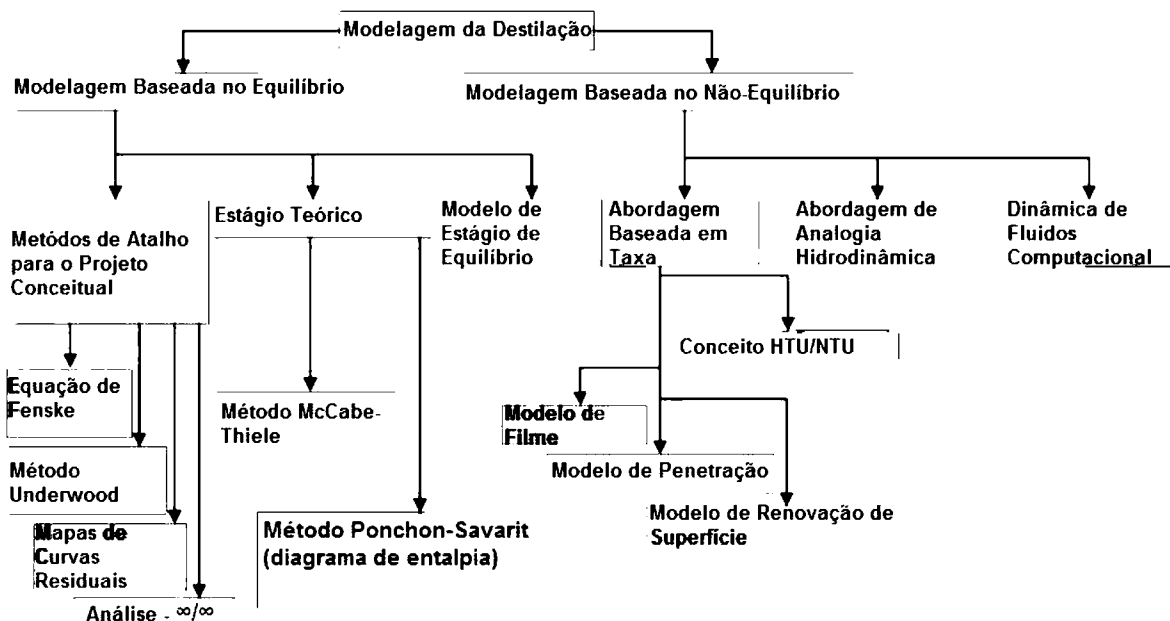
Este padrão de fluxo global em uma coluna de destilação fornece contato em contracorrente de fluxos de vapor e líquido em todas as bandejas através da coluna. As fases de vapor e líquido em uma dada bandeja abordam os equilíbrios térmicos, de pressão e de composição em uma extensão dependente da eficiência da bandeja de contato. A separação geral conseguida entre o destilado e os fundos depende principalmente das volatilidades relativas dos componentes, do número de bandejas de contato e da proporção da taxa de fluxo da fase líquida para a vazão da fase de vapor (SEADER et al., 1997).

A modelagem adequada da destilação é, portanto, desafiadora e essencial. A maneira tradicional de se projetar uma unidade de destilação é usar a abordagem de modelagem em dois passos, começando com o projeto conceitual e continuando com um projeto mais rigoroso. O primeiro é baseado em um conjunto simplificado de equações e dados, e o segundo usam as informações de projeto conceitual como uma entrada e são baseadas em modelos mais sofisticados. Para cada um desses métodos, diferentes formas de modelagem podem ser encontradas. A FIGURA 2.5 mostra uma classificação de modelos de destilação (GORAK e SORENSEN, 2014).

Dois grandes grupos podem ser destacados: os métodos baseados em equilíbrio e em não equilíbrio. Em contraste com o último grupo, o primeiro não inclui a cinética de transferência de calor e massa diretamente na estrutura da modelagem, aproveitando o fato de que a destilação é dominada pelo equilíbrio termodinâmico das fases de contato (GORAK e SORENSEN, 2014).

O tratamento de uma coluna de destilação como uma cascata de segmentos similares (os estágios assim chamados) é uma característica comum na modelagem de destilação, pois ajuda a reduzir a descrição de um objeto tipicamente muito grande (coluna) para uma sequência de objetos menores repetidos (estágios). Os estágios são identificados com bandejas reais ou segmentos de uma coluna compactada como mostra a FIGURA 2.6 (HENLEY e SEADER, 1981; STICHLMAIR e FAIR, 1998).

FIGURA 2.5 - CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE MODELAGEM PARA DESTILAÇÃO

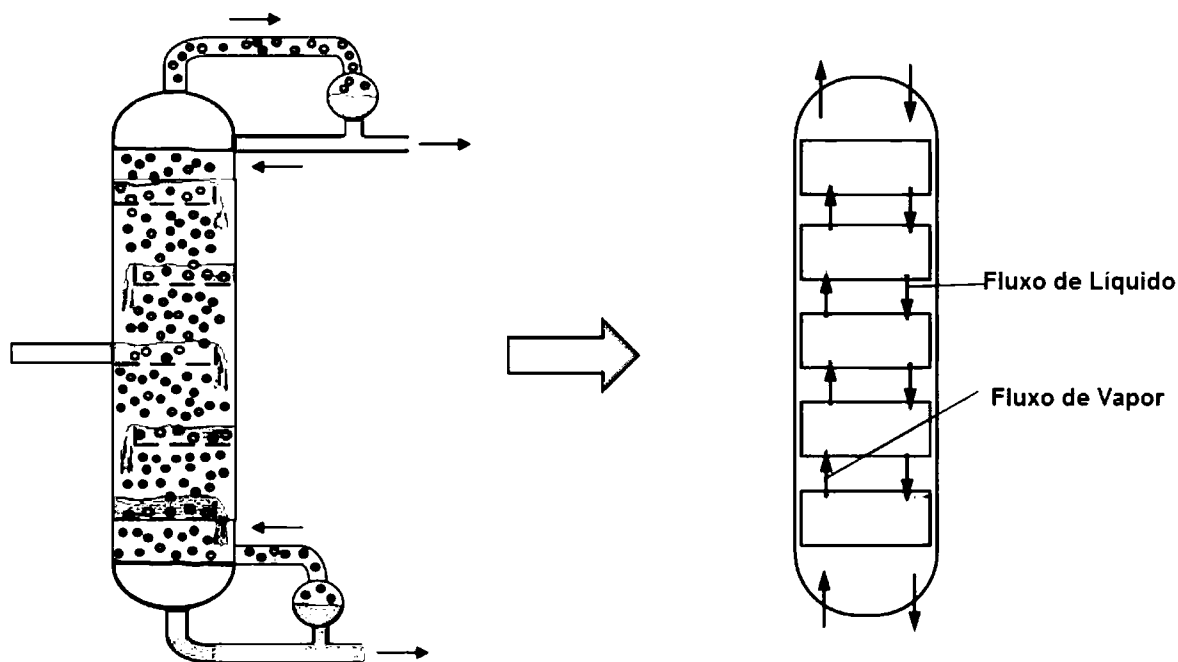


FONTE: Adaptado de GORAK e SORENSEN (2014).

Este conceito resultou em vários modelos teóricos diferentes, aplicando balanço de massa e energia em combinação a informações da termodinâmica do equilíbrio, com uma vasta gama de pressupostos físico-químicos e precisão. Por exemplo, no conceito do estágio teórico, assume-se que as fases líquidas e vapor trocam componentes e energia rápida o suficiente para alcançar o equilíbrio termodinâmico dentro do estágio, de modo que as correntes de saída estejam no equilíbrio termodinâmico (HENLEY e SEADER, 1981; STICHLMAIR e FAIR, 1998).

A principal desvantagem dos métodos de equilíbrio é a sua relação insuficiente com o projeto real da coluna. Por exemplo, muitas vezes é difícil prever o desempenho da coluna com precisão, sem envolvimento da cinética de transferência de massa e dinâmica dos fluidos. Os métodos baseados em equilíbrio usam geralmente coeficientes agrupados, que estimam aproximadamente o desvio entre o comportamento real (não desejado) e o comportamento ideal do processo, por exemplo, eficiência do estágio. No entanto, desta forma nem sempre é suficiente, especialmente no caso de sistemas complexos com vários componentes.

FIGURA 2.6 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO (ESQUERDA) E UMA COLUNA COMO UMA CASCATA DE ESTÁGIOS COM FLUXOS DE LÍQUIDO E VAPOR (DIREITA)



FONTE: Adaptado de GORAK e SORENSEN (2014).

Os modelos baseados no não equilíbrio incluem diretamente a descrição da cinética do processo e, assim, evitam o problema do método anterior. Podem também ser usados dentro do conceito de estágio; neste caso, as correntes que deixam um estágio não são assumidas para alcançar o equilíbrio termodinâmico. Essa abordagem também é conhecida como abordagem baseada em taxas (RBA) (SEADER, 1989). Além disso, a modelagem de não-equilíbrio também pode ser aplicada fora do conceito de estágios, considerando a coluna inteira ou usando elementos representativos periódicos diferentemente de estágios. Tais métodos necessitam de certa experiência em, por exemplo, equações diferenciais parciais da mecânica dos fluidos e na dinâmica dos fluidos computacionais (CFD). Alternativamente, podem ser usados padrões de fluxo simplificados na abordagem da analogia hidrodinâmica (AH). No entanto, a aplicação de tais métodos às colunas de destilação em grande escala não pode ser considerada realista, de modo que a ideia de modelagem complementar usando uma combinação de métodos rigorosos de não-equilíbrio parecem ser mais promissoras (KENIG, 2008).



## 2.7 DESAFIOS

No atual cenário mundial, as necessidades de fontes energéticas mais limpas vêm aumentando consideravelmente. A constante queima de combustíveis fósseis fez com que novas matrizes energéticas fossem pesquisadas para substituição ou diminuição da procura de fontes não renováveis. As microalgas surgem como uma boa oportunidade para produção de biocombustíveis, pois além da produção de biodiesel também produzem hidrocarbonetos, que podem ser comparados com o óleo produzido por fontes minerais. Esses hidrocarbonetos podem ser usados diretamente como combustíveis ou como aditivos em combustíveis à base de petróleo. Mas para que a produção desses hidrocarbonetos de microalgas seja competitiva aos combustíveis fósseis algumas barreiras precisam ser superadas.

Baseado na revisão bibliográfica, alguns desafios podem ser listados:

1. Metodologia de extração em escala piloto, que possibilite o uso de uma menor quantidade de solvente e que possua uma maior eficiência na extração do óleo de microalgas e recuperação do solvente;
2. Testes em diferentes espécies de microalgas, tendo em vista a produção de hidrocarbonetos;
3. Definir e aprimorar técnicas de purificação do óleo bruto de microalgas para escala industrial;
4. Buscar uma análise quantitativa dos hidrocarbonetos produzidos, a fim de obter dados mais concretos;
5. Análise do poder calorífico do óleo de microalgas produzido e purificado com o propósito de comparar com os combustíveis à base de petróleo;
6. Modelagem matemática da coluna de destilação para melhor entendimento do fenômeno e otimização do processo.

## 2.8 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa dissertação é desenvolver o processo de extração a quente do óleo de microalgas para a produção de combustível à base de hidrocarbonetos puros.

### 2.8.1 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

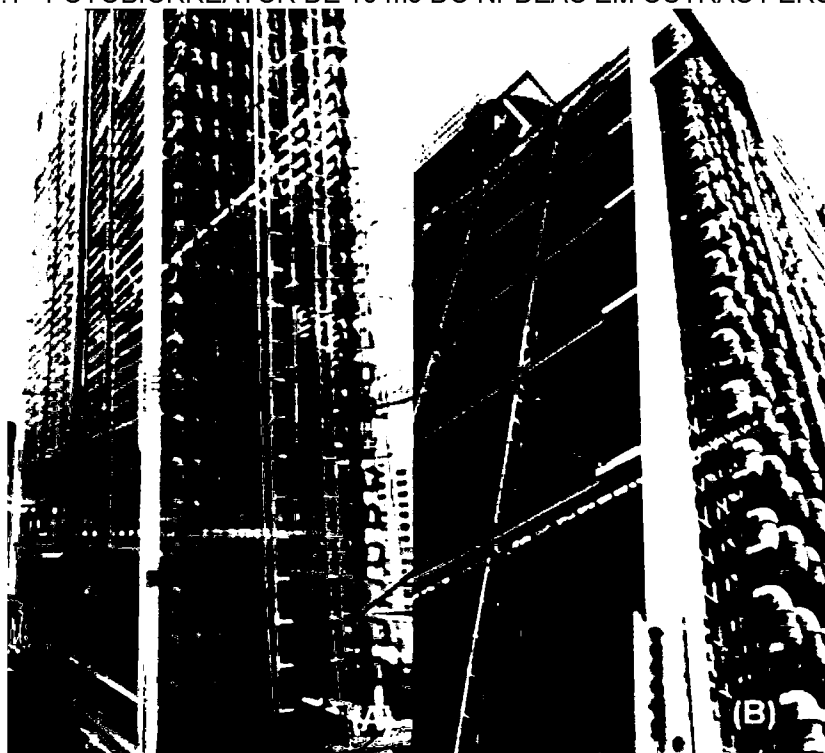
- Desenvolver aparato experimental e processo de extração de óleos de microalgas;
- Projetar e implementar sistema de destilação fracionada do óleo bruto de microalgas;
- Determinação do poder calorífico;
- Caracterizar e quantificar os hidrocarbonetos obtidos;
- Modelagem matemática do sistema.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS

A microalga utilizada nesse trabalho foi a *Acutodesmus obliquus* cultivada em FBR compacto de 10 m<sup>3</sup> de capacidade como mostra a FIGURA 3.1, localizado no NPDEAS, dentro da Universidade Federal do Paraná. Os FBRs (atualmente existem 5) do NPDEAS foram feitos de PVC, tubos transparentes que auxiliam na realização da fotossíntese, uma vez que as microalgas estão expostas a luz do sol.

FIGURA 3.1 - FOTOBIORREATOR DE 10 m<sup>3</sup> DO NPDEAS EM OUTRAS PERSPECTIVAS



FONTE: O autor (2017).

Legendas: A – Vista Frontal do FBR.  
B – Vista Lateral do FBR.

O meio de cultivo usado foi dejetos suínos biodigeridos, visto que as microalgas necessitam de vários compostos químicos, especialmente o nitrogênio, o fósforo e o carbono. Todos esses compostos estão presentes no dejetos suínos. A biomassa de microalgas foi obtida depois de 15 dias de cultivo. Após a colheita, a biomassa de microalgas foi pré-floculada. Esse é um processo de baixo custo energético e elimina mais de 90% da água presente no meio de cultivo. Então, o material pré-

floculado é submetido à centrifugação em equipamento de pequeno porte e com baixo custo energético que, desta forma, permite a separação das microalgas de forma eficiente. A pasta de microalgas obtida através do processo de centrifugação apresenta teor de umidade variando de 70 a 80% como mostra a FIGURA 3.2.

FIGURA 3.2 - BIOMASSA DE MICROALGAS RECÉM-CENTRIFUGADA



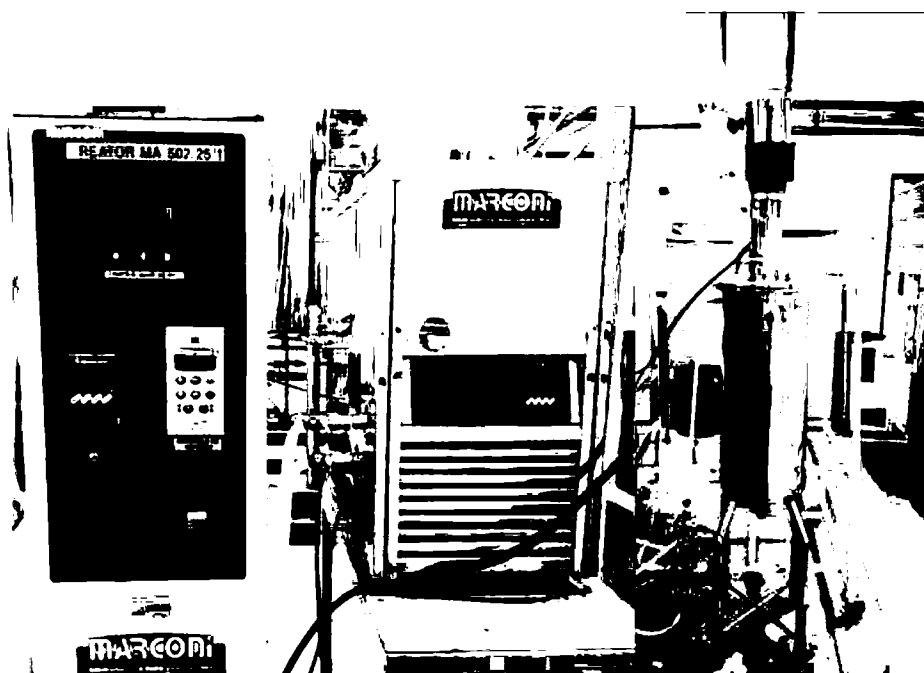
FONTE: Adaptado de NPDEAS (2017).

Esse material é completamente seco em poucas horas em uma estufa com temperatura controlada e ar corrente. No NPDEAS, a biomassa de microalgas é processada em apenas um dia (floculação, centrifugação e secagem). Todo processo do cultivo até a obtenção da biomassa de microalgas seca foi desenvolvido por Taher (2013). O processo de separação da biomassa de microalgas é constantemente aprimorado, cujo objetivo desse esforço consiste na redução do gasto energético, diminuição do tempo de processamento e aumento da qualidade da biomassa de microalgas de modo que contribua positivamente no desenvolvimento da tecnologia de produção de biocombustível renovável com o uso de fotobiorreatores.

Para o processo de extração do óleo de microalgas diferentes métodos são citados na literatura. Neste trabalho o método escolhido foi à extração a quente com o uso de solventes orgânicos por sua praticidade e simplicidade, além do conhecimento já existente dentro do grupo de pesquisa sobre a funcionalidade dessa metodologia de extração. Todo processo foi realizado no NPDEAS, o reator mostrado na FIGURA 3.3 foi desenvolvido pelos pesquisadores do grupo a fim de

extrair o óleo bruto de microalgas para posterior produção de biodiesel. O reator pode ser dividido em três partes: controle de rotação, banho ultratermostatizado e o reator propriamente dito. A biomassa seca moída é colocada dentro do reator com uma mistura de solventes e/ou um único solvente. O controle de rotação foi programado para 500 rpm e o banho ultratermostatizado em 50°C, o reator possui um condensador que evita a evaporação do solvente aumentando assim o rendimento final da extração.

FIGURA 3.3 - REATOR INSTALADO NO NPDEAS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGAS POR SOLVENTE ORGÂNICO



FONTE: O autor (2017).

A extração foi dividida em dois experimentos e cada condição experimental foi realizada em duplicata, a primeira condição utiliza apenas um solvente para a extração enquanto a segunda condição utiliza uma mistura de solventes. Para realização da primeira condição experimental foi necessário 1 kg de biomassa de microalgas seca moída. Para essa quantidade de biomassa 5 litros de solvente foram utilizados, sendo somente hexano (100%). Para a segunda condição experimental a mesma quantidade de biomassa e solvente foi utilizada, porém agora uma mistura contendo 70% (3,5 litros) de hexano e 30% (1,5 litros) de etanol para extração. Todo o processo de extração tem um tempo estimado em 3 horas. Após esse tempo, uma mistura contendo solvente, biomassa residual e óleo bruto são

retirados do reator e colocados em um funil para filtração como mostra a FIGURA 3.4, com o propósito de separar a biomassa residual dos demais componentes.

FIGURA 3.4 - FUNIL PARA DECANTAÇÃO DA BIOMASSA



FONTE: O autor (2018).

Depois de separar a biomassa residual dos outros componentes, o solvente também necessita ser recuperado para que se obtenha apenas o óleo bruto de microalgas como produto final da extração. O processo de recuperação do solvente utilizado nessa dissertação foi a rotaevaporação. A FIGURA 3.5 mostra o rotaevaporador acoplado a uma bomba centrífuga para rotaevaporação a vácuo, o sistema foi feito em um circuito fechado para evitar o desperdício de água. O processo da rotaevaporação baseia-se na evaporação e condensação, removendo as diferentes substâncias presentes na amostra. O óleo bruto de microalgas é colocado dentro do frasco de evaporação que permanecerá contido no banho de aquecimento na temperatura de 30°C, a bomba centrífuga é acionada fornecendo uma pressão de 600 mmHg, o frasco então sofre rotações de 120 rpm para evaporar o solvente.

FIGURA 3.5 - ROTAIEVAPORADOR



FONTE: O autor (2017).

O solvente evaporado é direcionado até o condensador, onde há uma serpentina contendo líquido refrigerado, neste caso água. Devido o contato e a diferenças nas temperaturas, o solvente evaporado se transforma em líquido novamente e segue em direção ao balão receptor. Assim, o óleo bruto permanece no frasco de evaporação e o solvente no balão receptor.

Após a separação, o óleo bruto ainda foi submetido em mais uma etapa para a evaporação do solvente. A amostra contendo o óleo bruto de microalgas foi disposta em uma estufa a 70°C durante 24 horas (FIGURA 3.6) para retirar o excesso do solvente que não foi removido pelo processo da rotaevaporação. Por fim, o óleo bruto de microalgas extraído poderá ser convertido em biocombustíveis como biodiesel e hidrocarbonetos de microalgas.

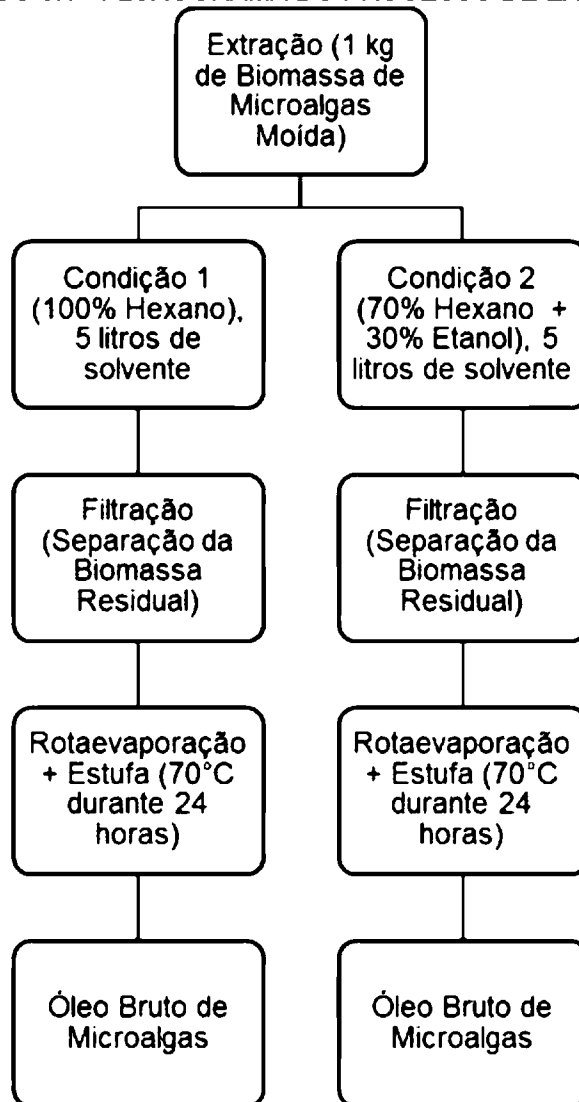
FIGURA 3.6 - ESTUFA UTILIZADA NA EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE



FONTE: O autor (2018).

O GRÁFICO 3.1 representa o fluxograma do processo de extração para a obtenção do óleo bruto de microalgas nas condições experimentais propostas nesse trabalho.

GRÁFICO 3.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

### 3.2 DESTILAÇÃO FRACIONADA DO ÓLEO BRUTO DE MICROALGAS

A destilação é o tipo de operação que visa separar os constituintes de uma mistura líquida através da diferença de volatilidade (“princípio de separação”) empregando o calor como agente de separação. A separação dos compostos ocorre em função de vários fatores dentre eles a temperatura, pressão e concentração da mistura. A FIGURA 3.7 mostra o equipamento montado que foi usado para a destilação dentro do laboratório de química pesada do NPDEAS.



FIGURA 3.7 - COLUNA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA



FONTE: O autor (2017).

O aparato consiste no balão volumétrico contendo o óleo bruto de microalgas, uma manta aquecedora com controlador de temperatura, uma coluna de fracionamento Vigreux, um condensador, um balão volumétrico de menor capacidade que recebe o líquido destilado além de um balde com água para o condensador. Um termômetro infravermelho da marca Vonder foi utilizado para medir a temperatura (temperatura mínima e máxima  $-20^{\circ}\text{C}$  até  $500^{\circ}\text{C}$ ) de topo da coluna. A temperatura foi controlada manualmente chegando ao máximo  $200^{\circ}\text{C}$  no topo da coluna. A destilação foi dividida em duas condições experimentais conforme a extração e novamente foram realizadas em duplicata. Para a primeira condição (hexano) duas amostras de óleo bruto foram destiladas. Para a segunda condição (hexano + etanol) mais duas amostras de óleo bruto foram destiladas.

### 3.2.1 Cromatografia em coluna com sílica gel para purificação dos compostos

Após a destilação outra técnica de purificação foi empregada para melhorar a separação dos compostos de interesse. A cromatografia em coluna é uma técnica usada para a separação e purificação de muitos compostos. Essa técnica fundamenta-se basicamente na polaridade relativa das moléculas envolvidas. Somente para a segunda condição experimental (hexano + etanol) as duas amostras foram purificadas em coluna com sílica gel após a destilação, pois obtiveram um

volume superior quando comparado à primeira condição experimental (hexano). Utilizou-se 50 gramas de sílica gel em uma coluna de vidro com certa quantidade de algodão no fundo com o objetivo de reter a sílica gel dentro da coluna. O próximo passo foi a pré-eluição da coluna, adicionou-se hexano como solvente. O solvente escoou ao longo da coluna, conforme o solvente descia tinha-se a necessidade de ir adicionando mais solvente para que a coluna não secasse. No momento em que o solvente chegasse ao fim da coluna e as primeiras gotas caíssem, a coluna estaria pronta para uso como mostra a FIGURA 3.8. Outro cuidado importante é de não deixar bolhas de ar aprisionado dentro a coluna, já que podem criar rachaduras na coluna, formando caminho preferencial para a amostra, não ocorrendo, então, a separação efetiva.

FIGURA 3.8 - COLUNA COM SÍLICA GEL PARA PURIFICAÇÃO

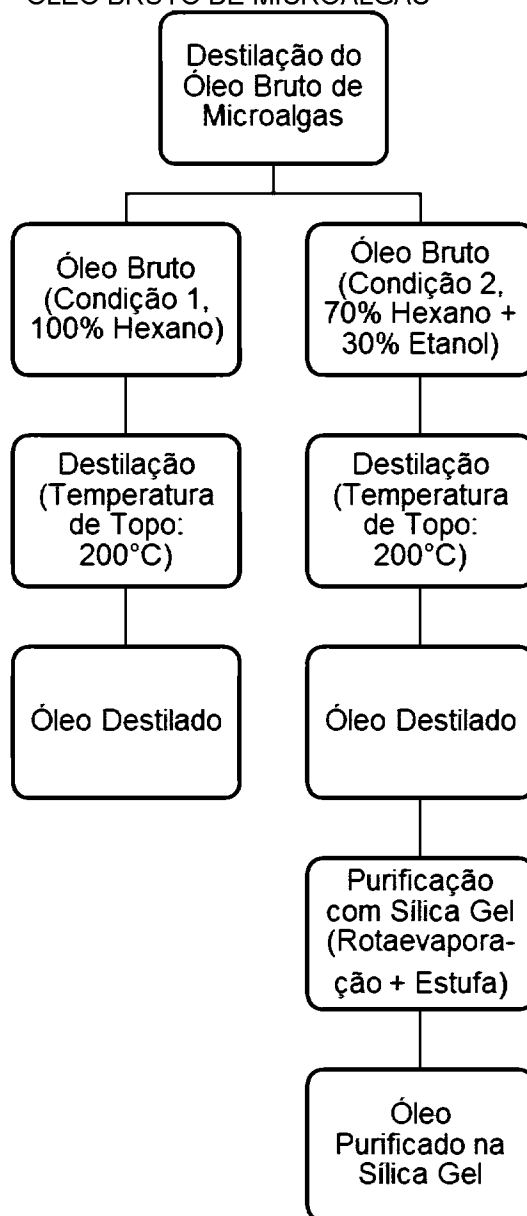


FONTE: O autor (2018).

A coluna foi carregada com 3 mL do óleo de microalga destilado dissolvido numa certa quantidade de solvente (hexano). Essa solução é adicionada no topo da coluna, que constantemente necessita do abastecimento com solvente para não secar. Após percorrer toda a coluna o produto purificado é coletado em um recipiente abaixo, e os componentes polares da amostra ficam retidos na coluna. O produto coletado após passagem na sílica gel é uma mistura de óleo e solvente, então o processo de rotaevaporação torna-se necessário mais uma vez, repetindo o processo já citado anteriormente. Depois da rotaevaporação, o óleo purificado foi

deixando em uma estufa a 70°C por mais 24 horas para retirar o excesso de solvente que não foi removido pela rotaevaporação. O GRÁFICO 3.2 representa o fluxograma da destilação do óleo bruto de microalgas como uma metodologia de purificação, além da utilização da sílica gel como outra fonte de purificação.

GRÁFICO 3.2 - FLUXOGRAMA DA DESTILAÇÃO E PURIFICAÇÃO COM SÍLICA GEL DO ÓLEO BRUTO DE MICROALGAS



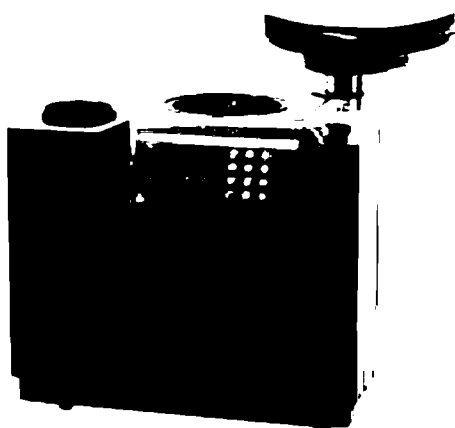
FONTE: O autor (2018).

### 3.3 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

A determinação do poder calorífico é realizada em um conjunto composto por uma bomba calorimétrica e um calorímetro como mostra a FIGURA 3.9. O procedimento consiste em pesar 4 gramas da amostra que é colocada em um cadinho montado dentro de um vaso de pressão (bomba calorimétrica) pressurizado com oxigênio puro a cerca de 25 atm, com volume de 350 mL, dotada de um dispositivo de ignição através de corrente elétrica. A seguir, a bomba calorimétrica é instalada dentro de um calorímetro, composto por um vaso termicamente isolado do ambiente, preenchido com água, dotado de um agitador para homogeneizar a temperatura do conjunto antes da queima e um termômetro de alta precisão para medir o ganho de temperatura. Em seguida, o pulso elétrico no dispositivo de ignição causa a combustão da amostra, que eleva a temperatura de todo o conjunto. A partir da elevação da temperatura é apresentado no painel eletrônico o valor do poder calorífico da amostra (HARRIS, 2013).

Para a análise do poder calorífico apenas as amostras da segunda condição experimental (hexano + etanol) após a destilação foram usadas, assim como na purificação em coluna com sílica gel, pois obtiveram uma maior quantidade em volume. Todo o processo foi realizado pelo Laboratório de Nutrição Animal da Universidade Federal do Paraná.

FIGURA 3.9 - BOMBA CALORIMÉTRICA



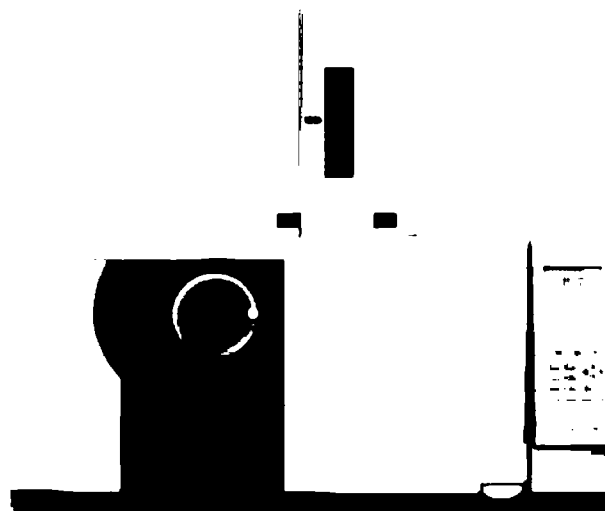
FONTE: Adaptado de LABCONTROL (2018).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

Para caracterizar e quantificar os hidrocarbonetos a metodologia usada foi à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS). A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica para separação e análise de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste específico para cada detector. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre à separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvida no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional ao material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa. Em um sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) as amostras provenientes do cromatógrafo a gás, no estado gasoso, são bombardeadas por elétrons e são quebradas gerando íons positivos, negativos e radicais a partir da diferença entre massa/carga dos íons gerados irá separá-los (ATKINS e JONES, 2009; EWING, 2002).

A caracterização das amostras foi realizada no Laboratório de Cromatografia do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As análises de GC-MS foram realizadas em equipamento Shimadzu, utilizando cromatógrafo a gás GC-2010 Plus e espectrômetro de massas GCMS-QP2010 SE, empregando coluna capilar VF-5ms (30 m x 0,25 mm, Varian CP8944) como mostra a FIGURA 3.10.

FIGURA 3.10 - CROMATÓGRAFO A GÁS SHIMADZU GC-2010 PLUS



FONTE: O autor (2018).

A programação de temperatura do forno da coluna foi iniciada em 50°C, permanecendo nesta temperatura por 1 minuto, seguido de aquecimento à uma taxa de 7°C por minuto até atingir 290°C e foi mantida nesta temperatura por 15 minutos. A temperatura do injetor foi de 250°C e o fluxo de hélio de 1,1 mL.min<sup>-1</sup>. A temperatura da fonte de íons foi mantida em 200°C e da interface em 260°C. Para serem injetadas no cromatograma as amostras foram diluídas. A diluição foi de 20 µL de amostra em 10 mL de heptano PA. Foi injetado 1 µL de amostra no modo Split com razão de Split de 40. A ionização foi realizada por impacto eletrônico à 70 eV.

No total seis amostras foram caracterizadas e quantificadas:

- Condição experimental 1 (Hexano) – Amostra 1;
- Condição experimental 1 (Hexano) – Amostra 2;
- Condição experimental 2 (Hexano + Etanol) – Amostra 1;
- Condição experimental 2 (Hexano + Etanol) – Amostra 2;
- Condição experimental 2 (Hexano + Etanol) – Amostra 1/Sílica Gel;
- Condição experimental 2 (Hexano + Etanol) – Amostra 2/Sílica Gel.

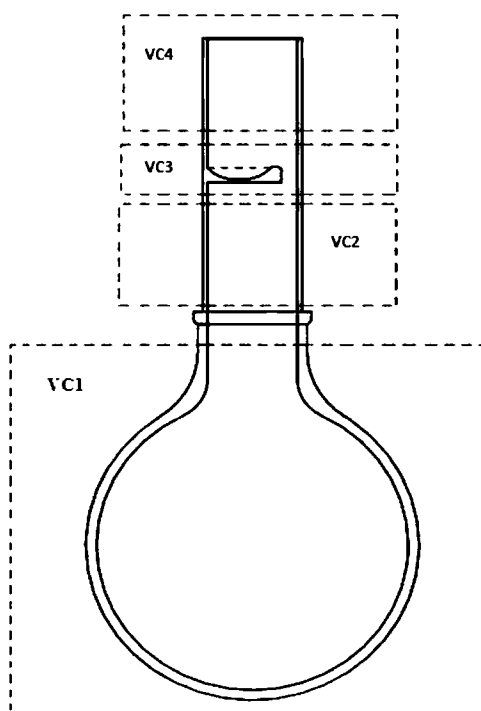
### 3.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA

Um modelo matemático é concebido para permitir simular a resposta ou o comportamento de um sistema real em um computador, que permite calcular a distribuição espacial e temporal de uma grandeza física qualquer dentro do sistema

de engenharia em estudo, por exemplo, temperatura, umidade relativa, concentração de espécies, isto é, de acordo com a termodinâmica do não equilíbrio (PRIGOGINE e KONDEPUDI, 1999).

Para a modelagem matemática da coluna de destilação foi usado o modelo de elementos de volume (MEV). A metodologia MEV foi inicialmente proposto por Vargas et al (2001) para gerenciamento térmico de sistemas de acondicionamento de eletrônicos, sendo generalizado para permitir sua utilização em problemas diversos que incluam, além da análise térmica, outros fenômenos como o transporte de massa e espécies entre os elementos de volume (EV). As equações governantes são os princípios de conservação de massa, energia e espécies aplicadas em cada EV. Assim, a metodologia pode ser resumida em três etapas principais: discretização, equacionamento e solução numérica. Para uma coluna de destilação fracionada, o sistema foi dividido em quatro elementos de volume como mostra a FIGURA 3.11.

FIGURA 3.11 - DIVISÃO DOS ELEMENTOS DE VOLUME



FONTE: O autor (2017).

Para o equacionamento algumas considerações foram utilizadas:

- Gás ideal;
- Método de Joback para o cálculo dos calores específicos ( $C_p$ );

- Equação de Antoine;
- Apenas dois compostos na mistura (dodecano e ácido palmítico);
- Pressão constante;
- Prato com 1% de massa (praticamente vazio).

O primeiro passo do equacionamento foi o cálculo das vazões no balão:

$$X_{1m} = \frac{M_1}{\rho} \quad (3.1)$$

$$X_{2m} = \frac{M_2}{\rho} \quad (3.2)$$

As equações (3.1) e (3.2) estão relacionadas à fração mássica, onde  $M_1$  e  $M_2$  são as massas no balão e  $\rho$  a densidade. Depois do cálculo das frações mássicas foi necessário à transformação para número de mols totais.

$$n_{total1} = \left( \frac{X_{1m}}{m_{dode}} \right) + \left( \frac{X_{2m}}{m_{ácido}} \right) \quad (3.3)$$

Onde  $X_{1m}$  e  $X_{2m}$  são as frações mássicas,  $m_{dode}$  e  $m_{ácido}$  são as massas de dodecano e ácido palmítico respectivamente. As equações (3.4) e (3.5) relacionam as frações mássicas, número de mols totais no balão e as massas de dodecano e ácido palmítico para converter em fração molar.

$$X_{1molar} = \frac{X_{1m}}{(n_{total1} \times m_{dode})} \quad (3.4)$$

$$X_{2molar} = \frac{X_{2m}}{(n_{total1} \times m_{ácido})} \quad (3.5)$$

Usando a equação de Antoine para calcular a concentração de saturação do dodecano e do ácido palmítico:



$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T} \quad (3.6)$$

Onde  $p$  é a pressão de vapor,  $T$  é a temperatura e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros constantes específicos para uma determinada substância (dodecano e ácido palmítico). Para o dodecano **A** (4,10549 adimensional), **B** (1625,928 em K) e **C** (-92,839 em K):

$$\log_{10} p_{1dode} = A_{dode} - \frac{B_{dode}}{C_{dode} + T_1} \quad (3.7)$$

$$Psat_{1dode} = 10^{p_{1dode}} \quad (3.8)$$

$$Csat_{1dode} = \frac{P_1}{psat_{1dode}} \quad (3.9)$$

Onde  $p_{1dode}$  é a pressão de vapor do dodecano calculada através da equação de Antoine. A equação (3.9) relaciona a pressão  $P_1$  e a pressão de saturação do dodecano  $psat_{1dode}$  para calcular a concentração de saturação do dodecano  $Csat_{1dode}$ . Para o ácido palmítico **A** (5,3573 adimensional), **B** (3061,422 em K) e **C** (-55,0770 em K):

$$\log_{10} p_{1ácido} = A_{ácido} - \frac{B_{ácido}}{C_{ácido} + T_1} \quad (3.10)$$

$$Psat_{1ácido} = 10^{p_{1ácido}} \quad (3.11)$$

$$Csat_{1ácido} = \frac{P_2}{psat_{1ácido}} \quad (3.12)$$

Onde  $p_{1\acute{a}cido}$  é a pressão de vapor do ácido palmítico calculado através da equação de Antoine. A equação (3.12) relaciona a pressão  $P_2$  e a pressão de saturação do ácido palmítico  $psat_{1\acute{a}cido}$  para calcular a concentração de saturação do ácido palmítico  $Csat_{1\acute{a}cido}$ .

$$\dot{M}_{1dode} = kla_{dode} \times (X_{1molar} - Csat_{1dode}) \times n_{total1} \times m_{dode} \times M_3 \quad (3.13)$$

$$\dot{M}_{1\acute{a}cido} = kla_{\acute{a}cido} \times (X_{2molar} - Csat_{1\acute{a}cido}) \times n_{total1} \times m_{\acute{a}cido} \times M_3 \quad (3.14)$$

As equações (3.13) e (3.14) são os cálculos das vazões no balão, onde  $kla_{dode}$  e  $kla_{\acute{a}cido}$  são os coeficientes de transferência de massa do dodecano e ácido palmítico respectivamente,  $X_{1molar}$  e  $X_{2molar}$  são as frações molares,  $Csat_{1dode}$  e  $Csat_{1\acute{a}cido}$  concentrações de saturação,  $n_{total1}$  número de mols totais,  $m_{dode}$  e  $m_{\acute{a}cido}$  a massa de cada componente e  $M_3$  a massa total. Após o cálculo das vazões no balão foi necessário calcular as vazões do prato da coluna de destilação.

$$X_{3m} = \frac{M_4}{\rho} \quad (3.15)$$

$$X_{4m} = \frac{M_5}{\rho} \quad (3.16)$$

As equações (3.15) e (3.16) são as frações mássicas calculadas no prato da coluna, onde  $M_4$  e  $M_5$  são as massas no prato da coluna de destilação e  $\rho$  a densidade.

$$n_{total2} = \left( \frac{X_{3m}}{m_{dode}} \right) + \left( \frac{X_{4m}}{m_{\acute{a}cido}} \right) \quad (3.17)$$

Com as frações mássicas  $X_{3m}$  e  $X_{4m}$  as massas de dodecano  $m_{dode}$  e ácido palmítico  $m_{ácido}$  foi calculado o número de mols totais no prato da coluna de destilação.

$$X_{3molar} = \frac{X_{3m}}{(n_{total/2} \times m_{dode})} \quad (3.18)$$

$$X_{4molar} = \frac{X_{4m}}{(n_{total/2} \times m_{ácido})} \quad (3.19)$$

As equações (3.18) e (3.19) são os cálculos das frações molares, onde  $X_{3m}$  e  $X_{4m}$  são as frações mássicas,  $n_{total/2}$  o número de mols totais e as massas de dodecano  $m_{dode}$  e ácido palmítico  $m_{ácido}$  respectivamente. Usando a equação de Antoine para calcular a concentração de saturação do dodecano e do ácido palmítico no prato da coluna. Para o dodecano:

$$\log_{10} p_{2dode} = A_{dode} - \frac{B_{dode}}{C_{dode} + T_2} \quad (3.20)$$

$$Psat_{2dode} = 10^{p2dode} \quad (3.21)$$

$$Csat_{2dode} = \frac{P_3}{psat_{2dode}} \quad (3.22)$$

Onde,  $p_{2dode}$  é a pressão de vapor calculado através da equação de Antoine. Com a pressão de saturação do dodecano  $Psat_{2dode}$  e a  $P_3$  pressão calculou-se a concentração de saturação do dodecano  $Csat_{2dode}$ . Para o ácido palmítico:

$$\log_{10} p_{2ácido} = A_{ácido} - \frac{B_{ácido}}{C_{ácido} + T_2} \quad (3.23)$$

$$Psat_{2ácido} = 10^{p2ácido} \quad (3.24)$$

$$C_{sat_{2\acute{a}cido}} = \frac{P_4}{p_{sat_{2dode}}} \quad (3.25)$$

Onde,  $p_{2\acute{a}cido}$  é a pressão de vapor calculado através da equação de Antoine. Com a pressão de saturação do ácido palmítico  $P_{sat_{2\acute{a}cido}}$  e a pressão  $P_4$  calculou-se a concentração de saturação do ácido palmítico  $C_{sat_{2\acute{a}cido}}$ .

$$\dot{M}_{2dode} = k/a_{dodeprato} \times (X_{3molar} - C_{sat_{2dode}}) \times n_{total/2} \times m_{dode} \times \rho \times V_{prato} \quad (3.26)$$

$$\dot{M}_{2\acute{a}cido} = k/a_{\acute{a}cidoprato} \times (X_{4molar} - C_{sat_{2\acute{a}cido}}) \times n_{total/2} \times m_{\acute{a}cido} \times \rho \times V_{prato} \quad (3.27)$$

As equações (3.26) e (3.27) são as vazões do dodecano e ácido palmítico no prato da coluna de destilação, onde  $k/a_{dodeprato}$  e  $k/a_{\acute{a}cidoprato}$  são os coeficientes de transferência de massa,  $X_{3molar}$  e  $X_{4molar}$  são as frações molares,  $C_{sat_{2dode}}$  e  $C_{sat_{2\acute{a}cido}}$  as concentrações de saturação,  $n_{total/2}$  número de mols totais,  $m_{dode}$  e  $m_{\acute{a}cido}$  a massa dos compostos,  $\rho$  a densidade e  $V_{prato}$  o volume do prato.

$$\dot{M}_l = \dot{M}_{2dode} + \dot{M}_{2\acute{a}cido} \quad (3.28)$$

$$\dot{M}_{prato} = (\dot{M}_5 + \dot{M}_6) \times V_{prato} \quad (3.29)$$

A equação (3.28) calcula a massa do líquido  $\dot{M}_l$  e a (3.29) a massa do prato  $\dot{M}_{prato}$  usando parâmetros obtidos anteriormente. Depois de calculado a vazão no balão e no prato foi feito o balanço de massa e energia no primeiro elemento de volume, liquido no fundo do balão. Balanço de massa total no elemento 1:

$$\frac{d\dot{M}_3}{dt} = -\dot{M}_{1dode} - \dot{M}_{1\acute{a}cido} - \dot{M}_l \quad (3.30)$$

Onde  $\dot{M}_{1dode}$ ,  $\dot{M}_{1ácido}$  e  $M_I$  são as vazões do dodecano, do ácido palmítico e massa do líquido respectivamente. Para determinar o calor específico ( $C_p$ ) foi necessário utilizar o método de Joback que consiste na seguinte equação:

$$C_p = \sum a_i - 37,93 + [\sum b_i + 0,210] \times T + [\sum c_i - 3,91 \times 10^{-4}] \times T^2 + [\sum d_i + 2,06 \times 10^{-7}] \times T^3$$

O método de Joback usa um polinômio de quatro parâmetros para descrever a dependência de temperatura com relação à capacidade calorífica em um gás ideal.

$$C_{pdode} = \frac{(A_{cpdode} + B_{cpdode}) \times T_1 + (C_{cpdode}) \times T_1^2 + (D_{cpdode}) \times T_1^3}{m_{dode}} \quad (3.31)$$

$$C_{pácido} = \frac{(A_{cpácido} + B_{cpácido}) \times T_1 + (C_{cpácido}) \times T_1^2 + (D_{cpácido}) \times T_1^3}{m_{ácido}} \quad (3.32)$$

As equações (3.31) e (3.32) são utilizadas para calcular as capacidades caloríficas do dodecano e do ácido palmítico, onde, **A**, **B**, **C** e **D** são valores definidos previamente para as respectivas substâncias, **T** é a temperatura em K e **m** a massa dos componentes. Simplificando a equação:

$$C_1 = \left( \dot{M}_{1dode} \times C_{pdode} \times T_1 \right) - \left( \dot{M}_{1ácido} \times C_{pácido} \times T_1 \right) + \left( -M_I \times M_4 \times C_{pdode} \times T_1 \right) + \left( -M_I \times M_5 \times C_{pácido} \times T_1 \right)$$

Depois de calcular o balanço de massa total e os calores específicos foi feito o balanço de massa para cada composto:

$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{\left( -\dot{M}_{1dode} \times \rho \right) + \left( -M_I \times M_4 \times \rho \right) - \left( M_1 \times \frac{dM_3}{dt} \right)}{M_3} \quad (3.33)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = \frac{\left( -\dot{M}_{1ácido} \times \rho \right) + \left( -M_I \times M_5 \times \rho \right) - \left( M_2 \times \frac{dM_3}{dt} \right)}{M_3} \quad (3.34)$$

As equações (3.33) e (3.34) são respectivamente, o balanço de massa do dodecano e do ácido palmítico. Onde  $\dot{M}_{1dode}$  e  $\dot{M}_{1ácido}$  são vazões,  $\rho$  a densidade,  $M_1$  a massa do líquido,  $M_3$  a massa total,  $M_4$  e  $M_5$  as massa de dodecano e ácido palmítico respectivamente, e  $\frac{dM_3}{dt}$  o balanço de massa total. O próximo passo é calcular o balanço de energia no elemento de volume 1:

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{Q_{res} + C_1 - \left( \frac{dM_1}{dt} \times T_1 \times \rho \times C_{pdode} \right) - \left( \frac{dM_2}{dt} \times T_1 \times \rho \times C_{pácido} \right)}{(\rho \times C_{pdode} \times M_1) + (\rho \times C_{pácido} \times M_2)} \quad (3.35)$$

Onde  $Q_{res}$  é o calor dissipado pela resistência,  $C_1$  a constante simplificada,  $T_1$  a temperatura,  $\rho$  a densidade,  $C_{pdode}$  e  $C_{pácido}$  calores específicos,  $M_1$  e  $M_2$  massa dos componentes,  $\frac{dM_1}{dt}$  e  $\frac{dM_2}{dt}$  são os balanços de massa. Após finalizar os cálculos no elemento de volume 1, o próximo passo é o cálculo do elemento de volume 2 que é do gás logo acima do balão. Primeiro cálculo a ser feito é o da vazão total de gás:

$$Xm_{total} = \frac{\dot{M}_{1dode}}{m_{dode}} + \frac{\dot{M}_{1ácido}}{m_{ácido}} \quad (3.36)$$

Onde  $\dot{M}_{1dode}$  e  $\dot{M}_{1ácido}$  são as vazões do dodecano e ácido palmítico,  $m_{dode}$  e  $m_{ácido}$  são as massas dos compostos. A seguir foram feitos o balanço de massa do dodecano e ácido palmítico:

$$\frac{dM_3}{dt} = \frac{\dot{M}_{1dode}}{m_{dode}} - \frac{Xm_{total} \times P_1}{\rho_{total}} \times \frac{R_{gás} \times T_3}{V_{gás}} + \frac{P_1 \times \frac{dT_3}{dt}}{T_3} \quad (3.37)$$

$$\frac{dM_4}{dt} = \frac{\dot{M}_{1\acute{a}cido}}{m_{\acute{a}cido}} - \frac{Xm_{total} \times P_2}{p_{total}} \times \frac{R_{g\acute{a}s} \times T_3}{V_{g\acute{a}s}} + \frac{P_2 \times \frac{dT_3}{dt}}{T_3} \quad (3.38)$$

Onde  $\dot{M}_{1dode}$  e  $\dot{M}_{1\acute{a}cido}$  são as vazões,  $m_{dode}$  e  $m_{\acute{a}cido}$  as massas,  $Xm_{total}$  vazão total de gás,  $p_{total}$  a pressão total,  $R_{g\acute{a}s}$  constante universal dos gases,  $V_{g\acute{a}s}$  volume do gás  $\frac{dT_3}{dt}$  balanço de energia,  $T_3$  a temperatura e por fim as pressões  $P_1$  e  $P_2$ . Foi necessário calcular novamente o calor específico ( $C_p$ ) dos componentes usando o método de Joback agora que estamos no elemento de volume 2:

$$C_{p2dode} = \frac{(A_{cpdode} + B_{cpdode}) \times T_3 + (C_{cpdode}) \times T_3^2 + (D_{cpdode}) \times T_3^3}{m_{dode}} \quad (3.39)$$

$$C_{p2\acute{a}cido} = \frac{(A_{cp\acute{a}cido} + B_{cp\acute{a}cido}) \times T_3 + (C_{cp\acute{a}cido}) \times T_3^2 + (D_{cp\acute{a}cido}) \times T_3^3}{m_{\acute{a}cido}} \quad (3.40)$$

Onde, **A**, **B**, **C** e **D** são valores definidos previamente para as respectivas substâncias, **T** é a temperatura em K e **m** a massa dos componentes. As equações (3.41) e (3.42) representa a quantidade de gás que desprende da amostra.

$$M_{1g\acute{a}s} = \frac{P_1 \times V_{g\acute{a}s} \times m_{dode}}{R_{g\acute{a}s} \times T_3} \quad (3.41)$$

$$M_{2g\acute{a}s} = \frac{P_2 \times V_{g\acute{a}s} \times m_{\acute{a}cido}}{R_{g\acute{a}s} \times T_3} \quad (3.42)$$

Onde  $V_{g\acute{a}s}$  é o volume do gás,  $R_{g\acute{a}s}$  a constante universal dos gases,  $m_{dode}$  e  $m_{\acute{a}cido}$  a massa do dodecano e do ácido palmítico,  $T_3$  a temperatura,  $P_1$  e  $P_2$  as pressões.

$$C_2 = (M_{1g\acute{a}s} \times C_{p2dode}) + (M_{2g\acute{a}s} \times C_{p2\acute{a}cido}) \quad (3.43)$$

A equação (3.43) é uma simplificação para facilitar os cálculos futuros. A equação (3.44) relaciona a pressão dos gases inertes na coluna.

$$P_{gás} = P_{total} - P_1 - P_2 \quad (3.44)$$

Onde  $P_{total}$  é a pressão total,  $P_1$  e  $P_2$  são pressões parciais. Balanço de energia no gás:

$$\frac{dT_3}{dt} = \frac{\left( \dot{M}_{1dode} \times C_{pdode} \times T_1 \right) + \left( \dot{M}_{1ácido} \times C_{pácido} \times T_1 \right) - (Xm_{total} \times m_{dode} \times P_1) +}{C_2} \quad (3.45a)$$

$$+ \frac{(P_{gás} \times C_{p2dode} \times T_3) - (Xm_{total} \times m_{ácido} \times P_2) \times \frac{(C_{p2ácido} \times T_3)}{P_{total}}}{C_2} \quad (3.45b)$$

Onde,  $\dot{M}_{1dode}$  e  $\dot{M}_{1ácido}$  são as vazões,  $C_{pdode}$  e  $C_{pácido}$  são os calores específicos em relação à temperatura  $T_1$ ,  $m_{dode}$  e  $m_{ácido}$  são as massas dos componentes,  $C_{p2dode}$  e  $C_{p2ácido}$  são os calores específicos em relação à temperatura  $T_3$ ,  $P_{total}$  é a pressão total, e  $Xm_{total}$  a vazão total de gás,  $P_{gás}$  é a pressão dos gases inertes,  $P_1$  e  $P_2$  são pressões parciais. Elemento de volume 3, líquido no prato. As equações (3.46) e (3.47) são os balanços de massa do dodecano e ácido palmítico no elemento de volume 3:

$$\frac{dM_5}{dt} = \frac{\left( -\dot{M}_{2dode} + M_I \right) \times M_5}{V_{prato}} \quad (3.46)$$

$$\frac{dM_6}{dt} = \frac{\left( -\dot{M}_{2ácido} + M_I \right) \times M_6}{V_{prato}} \quad (3.47)$$



Onde  $\dot{M}_{2dode}$  e  $\dot{M}_{2ácido}$  são as vazões,  $M_I$  a massa do líquido,  $V_{prato}$  o volume do prato,  $M_5$  e  $M_6$  as massas. Para o elemento de volume 3 o cálculo do calor específico ( $C_p$ ) pelo método de Joback também foi aplicado:

$$C_{p3dode} = \frac{(A_{cpdode} + B_{cpdode}) \times T_2 + (C_{cpdode}) \times T_2^2 + (D_{cpdode}) \times T_2^3}{m_{dode}} \quad (3.48)$$

$$C_{p3ácido} = \frac{(A_{cpácido} + B_{cpácido}) \times T_2 + (C_{cpácido}) \times T_2^2 + (D_{cpácido}) \times T_2^3}{m_{ácido}} \quad (3.49)$$

$$C_{p4dode} = \frac{(A_{cpdode} + B_{cpdode}) \times T_4 + (C_{cpdode}) \times T_4^2 + (D_{cpdode}) \times T_4^3}{m_{dode}} \quad (3.50)$$

$$C_{p4ácido} = \frac{(A_{cpácido} + B_{cpácido}) \times T_4 + (C_{cpácido}) \times T_4^2 + (D_{cpácido}) \times T_4^3}{m_{ácido}} \quad (3.51)$$

Onde, **A**, **B**, **C** e **D** são valores definidos previamente para as respectivas substâncias, **T** é a temperatura em K e **m** a massa dos componentes. A equação (3.52) é uma simplificação para ajudar nos cálculos futuros:

$$C_3 = \left( -\dot{M}_{2dode} \times C_{p4dode} \times T_4 \right) - \left( \dot{M}_{2ácido} \times C_{p4ácido} \times T_4 \right) + \quad (3.52a)$$

$$+ (M_I \times M_5 \times C_{p3dode} \times T_2) + (M_I \times M_6 \times C_{p3ácido} \times T_2) \quad (3.52b)$$

Por fim foi feito o balanço de energia no prato:

$$\frac{dT_2}{dt} = \left( \frac{C_3}{V_{prato} \times C_{p3dode} \times C_{p3ácido}} \right) - \frac{(T_2 \times M_5) - (T_2 \times M_6)}{(M_5 + M_6)} \quad (3.53)$$

Onde  $C_3$  é o termo da equação simplificado,  $V_{prato}$  o volume do prato,  $C_{p3dode}$  e  $C_{p3ácido}$  os calores específicos,  $M_5$  e  $M_6$  são as massas e  $T_2$  a temperatura. Após o balanço de energia no elemento 3 prossegue-se para o próximo EV. Elemento de volume 4, gás acima do prato.

$$Xm_{2total} = \frac{Xm_{total} + \dot{M}_{2dode}}{m_{dode}} + \frac{\dot{M}_{2ácido}}{m_{ácido}} \quad (3.54)$$

Cálculo da vazão total de gás acima do prato usando a equação (3.54). Onde,  $Xm_{total}$  é a vazão total de gás,  $\dot{M}_{2dode}$  e  $\dot{M}_{2ácido}$  a vazão de dodecano e ácido palmítico,  $m_{dode}$  e  $m_{ácido}$  suas respectivas massas. As equações (3.55) e (3.56) representam o balanço de massa do dodecano e ácido palmítico no elemento de volume 4.

$$\frac{dM_7}{dt} = \frac{\dot{M}_{2dode}}{m_{dode}} + \frac{Xm_{total} \times P_1}{P_{total}} - \left( \left( \frac{Xm_{2total} \times P_3}{P_{total}} \right) \times \left( \frac{R_{gás} \times T_4}{V_{gás}} \right) \right) + \frac{P_3 \times \frac{dT_4}{dt}}{T_4} \quad (3.55)$$

$$\frac{dM_8}{dt} = \frac{\dot{M}_{2ácido}}{m_{ácido}} + \frac{Xm_{total} \times P_2}{P_{total}} - \left( \left( \frac{Xm_{2total} \times P_4}{P_{total}} \right) \times \left( \frac{R_{gás} \times T_4}{V_{gás}} \right) \right) + \frac{P_4 \times \frac{dT_4}{dt}}{T_4} \quad (3.56)$$

Onde,  $\dot{M}_{2dode}$  e  $\dot{M}_{2ácido}$  são as vazões,  $m_{dode}$  e  $m_{ácido}$  as massas dos compostos,  $Xm_{total}$  e  $Xm_{2total}$  são as vazões totais do gás,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  são pressões parciais,  $P_{total}$  a pressão total,  $R_{gás}$  a constante universal dos gases,  $V_{gás}$  o volume do gás,  $T_4$  a temperatura,  $\frac{dT_4}{dt}$  o balanço de energia. As equações (3.57) e (3.58) estão relacionadas ao gás que se desprende da mistura.

$$M_{1gás1} = \frac{P_3 \times V_{gás} \times m_{dode}}{R_{gás} \times T_4} \quad (3.57)$$

$$M_{2gás2} = \frac{P_4 \times V_{gás} \times m_{ácido}}{R_{gás} \times T_4} \quad (3.58)$$

Onde,  $V_{gás}$  é o volume do gás,  $m_{dode}$  e  $m_{ácido}$  as massas dos compostos,  $R_{gás}$  a constante universal dos gases e  $T_4$  a temperatura. A equação (3.59) é uma simplificação para melhorar o cálculo:

$$C_4 = (M_{1gás1} \times C_{p4dode}) + (M_{2gás2} \times C_{p4ácido}) \quad (3.59)$$

A equação (3.60) relaciona a pressão dos gases da coluna logo acima do prato:

$$P_{gás2} = P_{total} - P_3 - P_4 \quad (3.60)$$

Onde,  $P_{total}$  é a pressão total,  $P_3$  e  $P_4$  são as pressões parciais. Por fim, a equação (3.61 a, b e c) é a do balanço de energia no gás acima do prato.

$$\frac{dT_4}{dt} = \frac{\left( \dot{M}_{2dode} \times C_{p4dode} \times T_4 \right) + \left( \dot{M}_{2ácido} \times C_{p4ácido} \times T_4 \right) + (Xm_{total} \times m_{dode} \times P_1) +}{C_4} \quad (3.61a)$$

$$+ \frac{P_{gás} \times C_{p2dode} \times T_3}{P_{total}} + \frac{Xm_{total} \times m_{ácido} \times P_2 \times C_{p2ácido} \times T_3}{P_{total}} - (Xm_{2total} \times m_{dode} \times P_3) \quad (3.61b)$$

$$+ \frac{P_{gás2} \times C_{p4dode} \times T_4}{P_{total}} - \frac{Xm_{2total} \times m_{ácido} \times P_4 \times C_{p2ácido} \times T_4}{P_{total}} \quad (3.61c)$$

Onde,  $\dot{M}_{2dode}$  e  $\dot{M}_{2ácido}$  são as vazões,  $C_{p4dode}$  e  $C_{p4ácido}$  os calores específicos no elemento de volume 4,  $T_3$  e  $T_4$  são as temperaturas,  $Xm_{total}$  e  $Xm_{2total}$  vazões do gás,  $m_{dode}$  e  $m_{ácido}$  massa do dodecano e ácido palmítico,  $P_{gás}$  e  $P_{gás2}$  pressão dos

gases,  $P_{total}$  pressão total e  $C_4$  a constante de simplificação e  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  as pressões parciais. O método de Runge-Kutta foi programado em linguagem FORTRAN® para soluções de equações diferenciais (VARGAS e ARAKI, 2017). As condições iniciais do modelo, parâmetros e valores para a simulação são detalhadas na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - CONDIÇÕES INICIAIS DO MODELO

Símbolos	Descrição	Valores Numéricos	Unidades
$\rho$	Densidade	800	Kg.m <sup>-3</sup>
Adode	Equação de Antoine (dodecano)	4,10549	Adimensional
Bdode	Equação de Antoine (dodecano)	1625,928	K
Cdode	Equação de Antoine (dodecano)	-92,839	K
Aac	Equação de Antoine (ácido palmitico)	5,3573	Adimensional
Bac	Equação de Antoine (ácido palmitico)	3061,422	K
Cac	Equação de Antoine (ácido palmitico)	-55,0770	K
Acp dode	Método de Joback para o calor específico (Cp)	-8,02	kJ.mol <sup>-1</sup>
Bcp dode	Método de Joback para o calor específico (Cp)	1,14384	kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Ccp dode	Método de Joback para o calor específico (Cp)	-0,000629	kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup>
Dcp dode	Método de Joback para o calor específico (Cp)	0,0000001316	kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-3</sup>
Acp acido	Método de Joback para o calor específico (Cp)	-7,056	kJ.mol <sup>-1</sup>
Bcp acido	Método de Joback para o calor específico (Cp)	1,57462	kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Ccp acido	Método de Joback para o calor específico (Cp)	-0,0009192	kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup>
Dcp acido	Método de Joback para o calor específico (Cp)	0,0000002072	kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-3</sup>
Kla dode	Coeficiente de transferência de massa	0,0005	s <sup>-1</sup>
Kla acido	Coeficiente de transferência de massa	0,0005	s <sup>-1</sup>
Vres	Volume do reservatório	1	m <sup>3</sup>
R	Constante universal dos gases	8,314x10 <sup>-2</sup>	kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Mdode	Massa molar do Dodecano	170	g.mol <sup>-1</sup>
Macido	Massa molar do Ácido Palmitico	256	g.mol <sup>-1</sup>
Qres	Poder dissipado pela resistencia	200.000	Watt
Ptotal	Pressão total	1	atm
Vgas	Volume de gás	20,1	m <sup>3</sup>
Vprato	Volume do prato	0,05	m <sup>3</sup>
Kladodeprato	Coeficiente de transferência de massa	0,00005	s <sup>-1</sup>
Klaacidoprato	Coeficiente de transferência de massa	0,00005	s <sup>-1</sup>

FONTE: O autor (2017).

## 4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS

A extração do óleo bruto de microalgas foi dividida em dois experimentos, onde cada condição experimental foi realizada em duplicata. A primeira condição utilizou um único solvente para as duas extrações do óleo de microalga. Para cada 1 kg de biomassa de microalgas seca moída foram utilizados 5 litros de solventes, sendo que para essa primeira condição apenas hexano foi usado. Após 3 horas de extração, uma mistura contendo óleo bruto de microalgas, biomassa residual e solvente foi retirada do reator e colocada num funil, onde ocorreu a separação do óleo bruto e solvente da biomassa residual. Depois desse processo de separação, o solvente foi recuperado em um processo chamado rotaevaporação já citado anteriormente. Os resultados de cada extração do óleo de microalgas para a primeira condição experimental após a rotaevaporação são listados a seguir:

**1) Primeira extração (Condição 1):** o produto final após a recuperação do solvente foi o óleo bruto de microalgas, uma quantidade de 19,7 gramas, ainda assim a amostra foi disposta em uma estufa a 70°C durante 24 horas para retirar o excesso de solvente que não foi removido pela rotaevaporação. Sendo assim, a quantidade final de óleo bruto de microalgas foi de 16,8 gramas, ou seja, a extração usando apenas hexano obteve um rendimento de 1,68% (em relação a 1 kg de biomassa).

**2) Segunda extração (Condição 1):** o produto final após a recuperação do solvente foi o óleo bruto de microalgas, uma quantidade de 20,3 gramas, ainda assim a amostra foi disposta em uma estufa a 70°C durante 24 horas para retirar o excesso de solvente que não foi removido pela rotaevaporação. Sendo assim, a quantidade final de óleo bruto de microalgas foi de 16,9 gramas, ou seja, a extração usando apenas hexano obteve um rendimento de 1,69% (em relação a 1 kg de biomassa). A TABELA 4.1 mostra de forma resumida os resultados obtidos na primeira condição experimental usando apenas hexano como solvente.

TABELA 4.1 - RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DA PRIMEIRA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL

<b>Condição 1</b>	<b>Extração 1</b>	<b>Extração 2</b>
Solvente	Hexano (100%)	Hexano (100%)
Óleo Bruto	19,7 gramas	20,3 gramas
Óleo Bruto após Estufa	16,8 gramas	19,9 gramas
Rendimento (em relação a 1 kg de biomassa)	1,68%	1,69%

FONTE: O autor (2018).

A segunda condição experimental utilizou uma mistura de solventes para extrair o óleo bruto de microalgas. Para cada 1 kg de biomassa de microalgas seca moída foram utilizados 5 litros de solventes, sendo uma mistura contendo 70% hexano (3,5 litros) e 30% de etanol (1,5 litros), essa proporção já foi empregada anteriormente em outras extrações realizadas no NPDEAS para posterior produção de biodiesel. Após 3 horas de extração, uma mistura contendo óleo bruto de microalgas, biomassa residual e solvente foi retirada do reator e colocada num funil, onde ocorreu a separação do óleo bruto e solvente da biomassa residual. Depois desse processo de separação, o solvente foi recuperado através da rotaevaporação. Os resultados de cada extração do óleo de microalgas para a segunda condição experimental após a rotaevaporação são listados a seguir:

**1) Primeira extração (Condição 2):** o produto final após a recuperação do solvente foi o óleo bruto de microalgas, uma quantidade de 124,7 gramas, ainda assim a amostra foi disposta em uma estufa a 70°C durante 24 horas para retirar o excesso de solvente que não foi removido pela rotaevaporação. Sendo assim, a quantidade final de óleo bruto de microalgas foi de 117,8 gramas, ou seja, a metodologia usada para a extração usando uma mistura de solventes obteve um rendimento de 11,78% (em relação a 1 kg de biomassa).

**2) Segunda extração (Condição 2):** o produto final após a recuperação do solvente foi o óleo bruto de microalgas, uma quantidade de 111,5 gramas, ainda assim a amostra foi disposta em uma estufa a 70°C durante 24 horas para retirar o excesso de solvente que não foi removido pela rotaevaporação. Sendo assim, a quantidade final de óleo bruto de microalgas foi de 102,9 gramas, ou seja, a metodologia usada para a extração usando uma mistura de solventes obteve um rendimento de 10,29% (em relação a 1 kg de biomassa). A TABELA 4.2 mostra de forma resumida os resultados obtidos na segunda condição experimental usando uma mistura de solventes.

TABELA 4.2 - RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DA SEGUNDA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL

<b>Condição 2</b>	<b>Extração 1</b>	<b>Extração 2</b>
Solvente	Hexano (70%) + Etanol (30%)	Hexano (70%) + Etanol (30%)
Óleo Bruto	124,7 gramas	111,5 gramas
Óleo Bruto após Estufa	117,8 gramas	102,9 gramas
Rendimento (em relação a 1 kg de biomassa)	11,78%	10,29%

FONTE: O autor (2018).

## 4.2 DESTILAÇÃO FRACIONADA DO ÓLEO BRUTO DE MICROALGAS

Após a extração do óleo bruto de microalgas usando diferentes proporções de solventes a amostra passou por um processo de purificação a fim de obter os compostos de interesse, nesse caso os hidrocarbonetos. A destilação fracionada foi uma das metodologias usadas para a purificação do óleo bruto de microalgas. O processo foi dividido em duas condições experimentais baseados nas extrações anteriores. Para as duas condições a destilação foi realizada de maneira análoga, onde o balão volumétrico que continha a amostra foi inserido na manta aquecedora, conforme a temperatura aumentava os compostos de menor ponto de ebulição evaporavam ao encontro do condensador, que está envolvido externamente por água fria. A substância vaporizada ao entrar em contato com o condensador acaba retornando ao estado líquido por causa da diferença de temperatura, a substância é então recolhida em um balão volumétrico após a passagem pelo condensador. A temperatura foi controlada no topo da coluna em 200°C, após todo líquido evaporar dentro dessa temperatura estimada o processo foi finalizado. Os dados obtidos na destilação para a primeira condição experimental onde a extração foi realizada apenas com hexano (100%) como solvente são listados a seguir:

**1) Destilação 1ª amostra (Condição 1):** o óleo bruto antes da destilação era de 16,8 gramas, após passar pelo processo de purificação ficou em 4,0 gramas, ou seja, um rendimento de 0,4%. O óleo bruto que não foi destilado ficou retido no fundo do balão, pois provavelmente possuem um ponto de ebulição muito maior em relação aos compostos destilados, além disso, a temperatura foi controlada no topo justamente para que os compostos mais pesados não fossem destilados junto com a amostra de interesse.

**2) Destilação 2ª amostra (Condição 1):** o óleo bruto antes da destilação era de 19,9 gramas, após passar pelo processo de purificação ficou em 4,42 gramas, ou

seja, um rendimento de 0,42%. O óleo bruto que não foi destilado ficou retido no fundo do balão, pois provavelmente possuem um ponto de ebulição muito maior em relação aos compostos destilados, além disso, a temperatura foi controlada no topo justamente para que os compostos mais pesados não fossem destilados junto com a amostra de interesse. A FIGURA 4.1 mostra as duas amostras destiladas da primeira condição experimental.

FIGURA 4.1 - AMOSTRAS DA DESTILAÇÃO DA PRIMEIRA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2018).

A TABELA 4.3 mostra de maneira resumida os resultados obtidos através da destilação para a primeira condição experimental.

TABELA 4.3 - RESULTADOS DA DESTILAÇÃO DA PRIMEIRA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL

<b>Condição 1</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>
Óleo Bruto	16,8 gramas	19,9 gramas
Óleo Destilado	4,0 gramas	4,42 gramas
Rendimento (em relação a 1 kg de biomassa)	0,4%	0,42%

FONTE: O autor (2018).

Os dados obtidos na destilação para a segunda condição experimental onde a extração foi realizada com uma mistura de solventes, sendo 70% hexano (3,5 litros) e 30% de etanol (1,5 litros) são listados a seguir:

**1) Destilação 1ª amostra (Condição 2):** o óleo bruto antes da destilação era de 117,8 gramas, após passar pelo processo de purificação ficou em 66,3 gramas, ou seja, um rendimento de 6,63% (em relação a 1 kg de biomassa). O óleo bruto que não foi destilado ficou retido no fundo do balão, pois provavelmente possuem



um ponto de ebulição muito maior em relação aos compostos destilados, além disso, a temperatura foi controlada no topo justamente para que os compostos mais pesados não fossem destilados junto com a amostra de interesse.

**2) Destilação 2ª amostra (Condição 2):** o óleo bruto antes da destilação era de 102,9 gramas, após passar pelo processo de purificação ficou em 59,9 gramas, ou seja, um rendimento de 5,99% (em relação a 1 kg de biomassa). O óleo bruto que não foi destilado ficou retido no fundo do balão, pois provavelmente possuem um ponto de ebulição muito maior em relação aos compostos destilados, além disso, a temperatura foi controlada no topo justamente para que os compostos mais pesados não fossem destilados junto com a amostra de interesse. A FIGURA 4.2 mostra as duas amostras destiladas da segunda condição experimental.

FIGURA 4.2 - AMOSTRAS DA DESTILAÇÃO DA SEGUNDA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2018).

A TABELA 4.4 mostra de maneira resumida os dados obtidos através da destilação para a segunda condição experimental.

TABELA 4.4 - RESULTADOS DA DESTILAÇÃO DA SEGUNDA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL

<b>Condição 2</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>
Óleo Bruto	117,8 gramas	102,9 gramas
Óleo Destilado	66,3 gramas	59,9 gramas
Rendimento (em relação a 1 kg de biomassa)	6,63%	5,99%

FONTE: O autor (2018).

#### 4.2.1 Cromatografia em coluna com sílica gel para purificação dos compostos

Após a destilação dos compostos outra metodologia de purificação foi empregada, a cromatografia em coluna com sílica gel. Conforme os resultados da destilação fracionada das duas condições experimentais apenas as duas amostras da segunda condição foram utilizadas para purificação na coluna com sílica gel, pois obtiveram uma maior quantidade em peso com relação à primeira condição. A coluna foi preparada com 50 gramas de sílica gel e eluída com hexano. Para ambas as amostras do primeiro experimento foram usados 3 mL (2,56 gramas) do óleo destilado. Após a eluição da coluna, a amostra foi inserida no topo da mesma e em seguida carregada com hexano para que o conteúdo fosse carregado até o fim da coluna, purificando a amostra. A FIGURA 4.3 mostra a coluna após a passagem das duas amostras, a coloração encontrada são os componentes que ficaram retidos e que não são de interesse.

FIGURA 4.3 - COLUNA COM SÍLICA GEL APÓS A PURIFICAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Legendas: A – Coluna Purificada da Amostra 1 (Condição 2).  
B – Coluna Purificada da Amostra 2 (Condição 2).

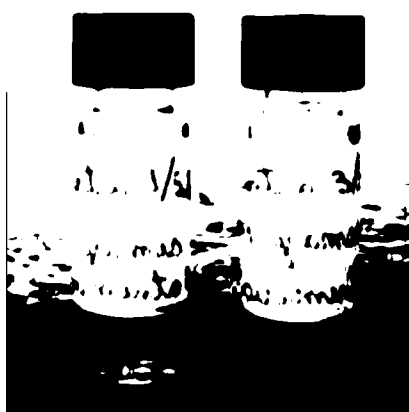
Em seguida, a amostra precisou ser rotaevaporada para retirar o solvente restando assim apenas o óleo purificado. Os resultados obtidos para as duas amostras da segunda condição experimental são listados a seguir:

**1) Primeira amostra (Condição 2):** após a rotaevaporação o conteúdo final foi de 2,85 mL (2,44 gramas), ainda assim essa amostra foi levada para uma estufa

a 70°C durante 24 horas para retirar o excesso do solvente. Assim, o óleo purificado ficou em 2,08 mL (1,78 gramas).

**2) Segunda amostra (Condição 2):** após a rotaevaporação o conteúdo final foi de 3,16 mL (2,7 gramas), ainda assim essa amostra foi levada para uma estufa a 70°C durante 24 horas para retirar o excesso do solvente. Assim, o óleo purificado ficou em 2,33 mL (1,99 gramas). A FIGURA 4.4 mostra as duas amostras purificadas da segunda condição experimental e a TABELA 4.5 resumem os resultados obtidos no processo.

FIGURA 4.4 - AMOSTRAS PURIFICADAS NA SÍLICA GEL



FONTE: O autor (2018).

TABELA 4.5 - RESULTADOS DA PURIFICAÇÃO EM COLUMA COM SÍLICA E GEL

<b>Condição 2</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>
Quantidade Injetada na Sílica	3 mL	3 mL
Quantidade em mL (Após Passar na Sílica)	2,85 mL	3,16 mL
Quantidade em gramas (Após Passar na Sílica)	2,44 gramas	2,7 gramas
Quantidade da Amostra Após Passar na estufa	2,08 mL (1,78 gramas)	2,33 mL (1,99 gramas)
Rendimento da Purificação	69,5%	77,6%

FONTE: O autor (2018).

### 4.3 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

O poder calorífico de um composto é o calor liberado quando há conversão para produtos de oxidação por reação com oxigênio molecular, e esta energia pode ser expressa como poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior (PCI). O PCS representa a quantidade de energia liberada pela combustão de uma unidade de massa em um calorímetro de volume constante com recuperação de toda a energia de vaporização da água formada pela combustão. Já, na

determinação do PCI a energia consumida para vaporizar a água formada pela combustão é subtraída (FRANCESQUETT et al., 2013). Valores de poder calorífico variam significativamente entre diferentes tipos de combustíveis. Resultados de PCI da ordem de  $6.500 \text{ kcal.kg}^{-1}$  são descritos para o álcool etílico (HILSDORF et al., 2004; NAJAFI et al., 2009),  $9.840 \text{ kcal.kg}^{-1}$  para o biodiesel (AKERS et al., 2006),  $10.151 \text{ kcal.kg}^{-1}$  para o óleo diesel (QI et al., 2010) e  $10.230 \text{ kcal.kg}^{-1}$  para querosene (GARCIA, 2002). A TABELA 4.6 mostra os resultados obtidos na determinação do poder calorífico das duas amostras da segunda condição experimental, onde toda a análise foi feita no Laboratório de Nutrição Animal do Departamento de Zootecnia da Universidade Federal do Paraná.

TABELA 4.6 - ANÁLISE DO PODER CALORÍFICO

Condição 2	Amostra 1	Amostra 2
Poder Calorífico ( $\text{kcal.kg}^{-1}$ )	9.914	10.371

FONTE: O autor (2018).

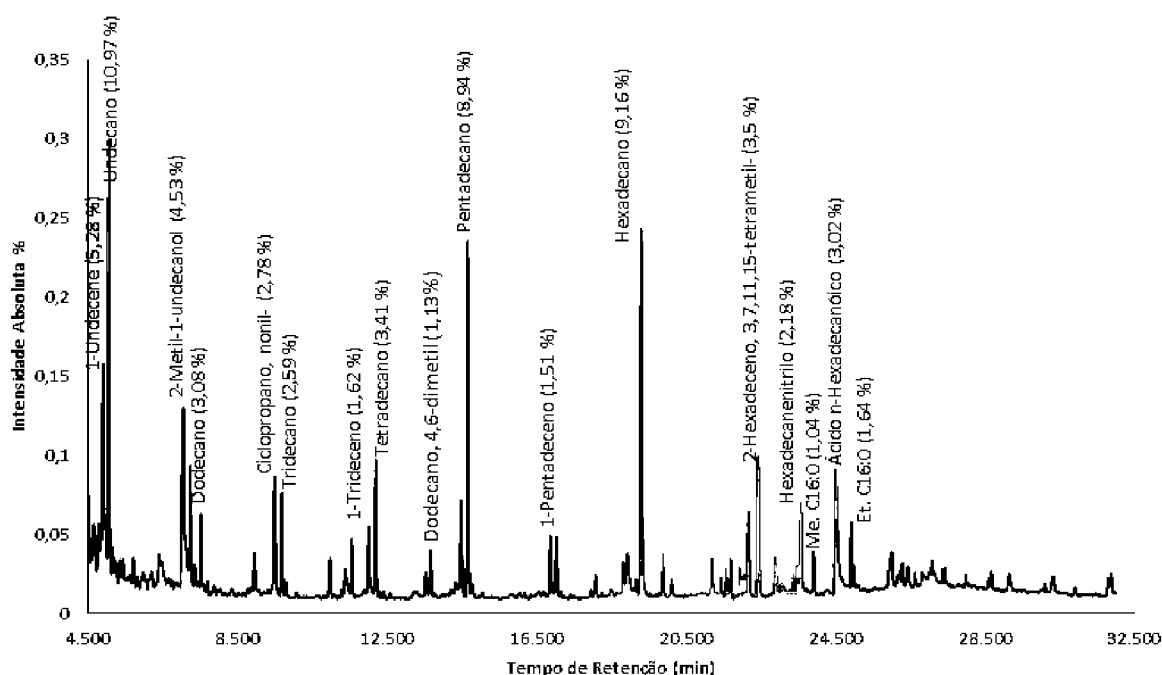
Analizando os resultados obtidos na determinação do poder calorífico, nota-se semelhança entre o óleo de microalgas destilado e alguns combustíveis à base de petróleo, por exemplo, o óleo diesel ( $10.151 \text{ kcal.kg}^{-1}$ ) e querosene ( $10.230 \text{ kcal.kg}^{-1}$ ). Isso mostra que há a possibilidade da produção de combustíveis que não sejam de origem fóssil e que possuam poder calorífico parecido quando comparados. Porém ainda há a necessidade de testes em motores para saber o real desempenho desse possível combustível.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

A caracterização e quantificação dos compostos foram realizadas através da cromatografia gasosa acoplada em um espectrômetro de massas. Para serem injetadas todas as amostras foram diluídas de forma igual em heptano PA já mencionado no capítulo anterior. As cromatografias foram divididas por experimento, ou seja, para a primeira condição experimental (hexano) foram realizadas duas análises. Para a segunda condição experimental (hexano + etanol) foram realizadas quatro análises, duas a partir do óleo destilado e mais duas a partir do óleo purificado em sílica gel. O GRÁFICO 4.1 representa o cromatograma da primeira amostra destilada da primeira condição experimental com relação ao tempo de

retenção dos compostos e a intensidade absoluta dos picos. Em todos os cromatogramas os picos de menor intensidade foram desconsiderados ( $< 1\%$ ) para minimizar erros de resolução, uma vez picos muito próximos podem fazer com que sua base se sobreponha a de outro pico causando uma má resolução no momento de analisar o composto. A intenção da extração utilizando apenas o hexano foi para obtenção de uma melhor seletividade dos compostos, por ser um solvente apolar o hexano possui mais afinidade para extrair os hidrocarbonetos das microalgas. Os picos anteriores há 4,5 minutos no tempo de retenção não foram analisados no cromatograma, pois fazem parte do solvente que foi diluído na amostra para serem injetadas no cromatograma.

GRÁFICO 4.1 - CROMATOGRAMA (1) AMOSTRA 1 PRIMEIRA CONDIÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Analisando os principais picos do cromatograma diversos hidrocarbonetos estão intercalados com compostos de outros grupos demonstrando que a destilação não foi eficiente para a amostra quando extraída apenas com hexano. Isso pode ser explicado pela pequena quantidade de óleo bruto extraído usando hexano, e que quando destilado em pouco volume torna-se difícil o controle da temperatura acarretando em uma rápida evaporação de todos os compostos dentro da amostra, incluindo os indesejados que são carregados juntamente com os hidrocarbonetos. Os principais hidrocarbonetos da amostra variaram de  $C_{11}$  até  $C_{22}$  e os compostos

mais abundantes foram undecano ( $C_{11}H_{24}$ ) (10,97%), pentadecano ( $C_{15}H_{32}$ ) (8,94%) e hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ) (9,16%). A quantidade total de hidrocarbonetos foi cerca de 79,03% da amostra e compostos de outros grupos cerca de 20,97% contendo principalmente ácido hexadecanoico (3,02%), 2-metil-1-undecanol (4,53%) e hexadecanetrile (2,18%). A amostra foi 100% quantificada e a TABELA 4.7 mostra todos os compostos que foram identificados na cromatografia gasosa com espectrômetro de massa para a primeira extração da primeira condição experimental, sendo dividido nos seguintes itens: tempo de retenção em minutos, % da altura do pico, os possíveis compostos propostos pela literatura, a % de hidrocarbonetos de cada composto ou a % de outros compostos.

TABELA 4.7 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 1 (CONDIÇÃO 1)

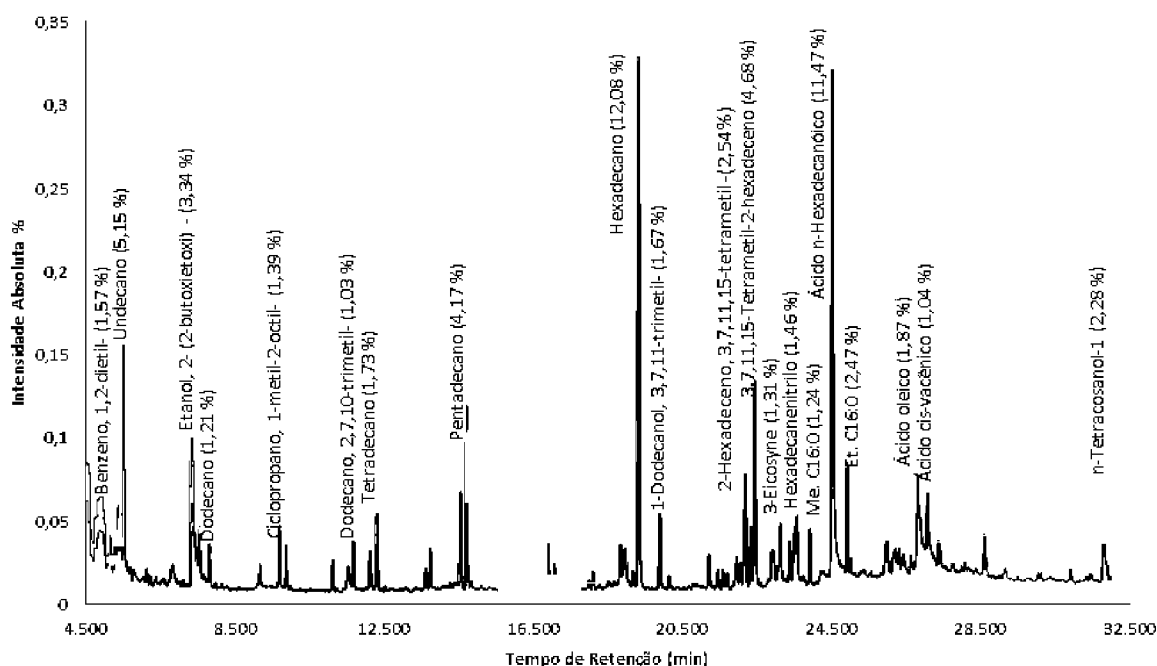
(continua)				
Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
4,62	0,63	Ácido malônico, éster tetradecílico de 2 heptilo		0,63
4,66	1,06	Naftaleno, deca-hidro-, trans		1,06
4,79	1,22	Benzeno, 4-etil-1,2-dimetil-	1,22	
4,91	5,28	1-Undeceno	5,28	
4,98	1,43	Benzene, 4-etil-1,2-dimetil-	1,43	
5,06	10,97	Undecano	10,97	
5,16	0,71	2-Undeceno, (E)-	0,71	
5,25	0,54	Biciclo [4.1.0] hept-3-eno, 7,7-dimetil-3-vinil-	0,54	
5,36	0,57	2-Dodeceno, (Z)-	0,57	
5,45	0,57	Ácido benzóico, éster 2 - [(trimetilsilil) oxi] - trimetilsililo		0,57
5,71	0,69	Carveol		0,69
6,41	0,44	Carbonato de isobutil neopentilo		0,44
7,05	4,53	2-Metil-1-undecanol		4,53
7,24	3,08	Dodecano <n->	3,08	
7,36	0,56	2-Dodeceno, (Z)-	0,56	
7,53	1,83	Undecano, 3,6-dimetil-	1,83	
8,96	0,93	Dodecano, 2,7,10-trimetil-	0,93	
9,50	2,78	Ciclopropano, nonil-	2,78	
9,69	2,59	Tridecano <n->	2,59	
10,98	0,94	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		0,94
11,39	0,44	Naftaleno, 1,2,3,4-tetra-hidro-1,1,6-trimetil-	0,44	
11,56	1,42	Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	1,42	
12,01	1,62	1-Trideceno	1,62	

				(conclusão)
Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
12,20	3,41	Tetradecano	3,41	
13,53	0,55	Nonadecano	0,55	
13,67	1,13	Dodecano, 4,6-dimetil-	1,13	
14,49	2,31	1-Pentadeceno	2,31	
14,66	8,94	Pentadecano	8,94	
16,87	1,51	1-Pentadeceno	1,51	
17,04	1,52	Hexadecano <n->	1,52	
18,09	0,46	Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	0,46	
18,81	0,78	9-Octadeceno, (E)-	0,78	
18,94	0,99	8-Heptadeceno	0,99	
19,30	9,16	Hexadecano <n->	9,16	
19,88	1,05	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		1,05
20,12	0,37	1-Nonanol, 4,8-dimetil-		0,37
21,20	0,86	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		0,86
21,43	0,37	1-Hexadecanol		0,37
21,57	0,63	Heptadecano <n->	0,63	
21,70	0,9	Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	0,9	
21,94	0,68	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R-[R*,R*-(E)]]-	0,68	
22,04	0,48	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R-[R*,R*-(E)]]-	0,48	
22,17	2,07	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R-[R*,R*-(E)]]-	2,07	
22,43	3,5	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R-[R*,R*-(E)]]-	3,5	
22,89	0,87	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis (2-metilpropil)		0,87
23,37	0,41	1-Heptadeceno	0,41	
23,48	0,68	Nonadecano <n->	0,68	
23,56	2,18	Hexadecanenitrilo		2,18
23,92	1,04	Me. C16:0		1,04
24,50	3,02	ácido n-hexadecanóico		3,02
25,00	0,54	Docosano	0,54	
26,00	0,81	Docosano <n->	0,81	
26,28	0,44	Heneicosano	0,44	
26,44	0,36	Octadecanenitrilo		0,36
27,37	0,35	Ácido docosanoico, éster etílico		0,35
27,43	0,39	Heneicosano	0,39	
28,66	0,38	Heneicosano	0,38	
31,88	0,39	Heneicosano	0,39	

FONTE: O autor (2018).

O GRÁFICO 4.2 representa o cromatograma da segunda amostra da primeira condição experimental (hexano), onde os mesmos parâmetros utilizados para analisar o primeiro cromatograma foram empregados para essa amostra.

GRÁFICO 4.2 - CROMATOGRAMA (2) AMOSTRA 2 PRIMEIRA CONDIÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Analisando os principais picos do cromatograma diversos hidrocarbonetos estão intercalados com compostos de outros grupos demonstrando que não houve a seletividade esperada usando hexano na extração. O mesmo problema relacionado à destilação ocorreu nessa amostra, porém de uma maneira mais acentuada. Os principais hidrocarbonetos variaram de  $C_{11}$  até  $C_{21}$  e os compostos mais abundantes foram undecano ( $C_{11}H_{24}$ ) (5,15%), pentadecano ( $C_{15}H_{32}$ ) (4,17%) e hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ) (12,08%) seguindo a mesma lógica da primeira amostra, porém em menores proporções. A quantidade total de hidrocarbonetos foi de 62,12% e os compostos de outros grupos foram de 37,88% contendo principalmente ácido hexadecanoico (11,37%), etanol, 2-(butoxi-etoxi) (3,34%) e Et.C16:0 (palmitato de etila) (2,47%). Comparando os resultados obtidos com a primeira amostra da primeira condição a destilação foi menos efetiva para a segunda amostra, resultando em mais compostos indesejados e uma menor quantidade de hidrocarbonetos. A amostra foi 100% quantificada e a TABELA 4.8 mostra todos os compostos que



foram identificados na cromatografia gasosa com espectrômetro de massa para a segunda extração da primeira condição experimental, sendo dividido nos seguintes itens: tempo de retenção em minutos, % da altura do pico, os possíveis compostos propostos pela literatura, a % de hidrocarbonetos de cada composto ou a % de outros compostos.

TABELA 4.8 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 2 (CONDIÇÃO 1)

(continua)

Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
4,53	0,86	D-limoneno		0,86
4,58	0,97	Ciclohexano, butil-	0,97	
4,76	1,03	Nonano, 2,5-dimetil-	1,03	
4,84	1,48	Ciclohexanol, 5-metil-2- (1 metiletil) -, benzoato, [1R- (1, 2, 5a)] -		1,48
4,89	1,56	Decano, 2-metil-	1,56	
4,94	1,57	Benzeno, 1,2-dietil-	1,57	
5,00	0,98	Decano, 3-metil-	0,98	
5,16	0,6	Naftaleno, deca-hidro-, trans	0,6	
5,28	0,54	Benzeno, 2-etil-1,4-dimetil-	0,54	
5,37	1,5	1-Undeceno	1,5	
5,44	0,73	Benzeno, 2-etil-1,4-dimetil-	0,73	
5,51	5,15	Undecano <n->	5,15	
5,61	0,19	Ciclopropano, 1-heptil-2-metil-	0,19	
6,13	0,34	Biciclo [3.1.1] hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimetil-, acetato		0,34
7,54	1,21	Dodecano <n->	1,21	
7,81	0,92	Undecano, 2,5-dimetil-	0,92	
9,17	0,46	Dodecani, 2,7,10-trimetil-	0,46	
9,69	1,39	Ciclopropano, 1-metil-2-octil-	1,39	
9,87	0,99	Tridecano <n->	0,99	
11,53	0,42	1H-Indene, 2,3-di-hidro-1,1,5,6-tetrametil-		0,42
11,68	1,03	Dodecano, 2,7,10-trimetil-	1,03	
12,12	0,82	1-Trideceno	0,82	
12,30	1,73	Tetradecano	1,73	
13,61	0,44	Nonadecano	0,44	
13,74	0,91	Hexadecano <n->	0,91	
14,55	2,14	1-Pentadeceno	2,14	
14,72	4,17	Pentadecano	4,17	
16,91	0,98	1-Pentadeceno	0,98	
17,07	0,65	Hexadecano <n->	0,65	
18,11	0,36	Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	0,36	

(conclusão)

Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
19,32	12,08	Hexadecano <n->	12,08	
19,90	1,67	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		1,67
21,22	0,74	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		0,74
21,44	0,43	1-Heptadeceno	0,43	
21,58	0,41	Hexadecano <n->	0,41	
21,95	0,54	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		0,54
22,05	0,47	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	0,47	
22,19	2,54	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	2,54	
22,33	1,32	Fitol, acetato		1,32
22,44	4,68	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	4,68	
22,90	0,71	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis (2-metilpropil)	0,71	
23,06	0,33	Trifluoroacetato de 11-Dodecen-1-ol		0,33
23,38	0,9	1-Heptadeceno	0,9	
23,51	1,21	3,7,11-Trimetil-2,4-dodecadieno	1,21	
23,57	1,46	Hexadecanenitrilo		1,46
23,92	1,24	Me. C16:0		1,24
24,92	2,47	Et. C16:0		2,47
25,00	0,35	Heptadecano <n->		0,35
25,95	0,67	Fitato de Diamilo		0,67
26,01	0,69	Ácido octadecanóico, éster 2-propenílico		0,69
26,21	0,52	1-Nonadeceno	0,52	
26,28	0,37	Heneicosano	0,37	
26,32	0,51	Ácido 11-octadecenóico, éster metílico		0,51
26,62	0,32	Estearato de metilo		0,32
26,80	1,87	Ácido oleico		1,87
26,86	1,04	ácido cis-vaccenico		1,04
27,07	1,26	Ácido octadecanóico		1,26
27,37	0,61	Ácido docosanoico, éster etílico		0,61
27,43	0,33	Nonadecano <n->	0,33	
28,60	0,89	1-Nonadeceno	0,89	
28,66	0,38	Eicosano <n->	0,38	
31,80	2,28	n-Tetracosanol-1		2,28
31,90	0,28	Octadecano	0,28	

FONTE: O autor (2018).

A TABELA 4.9 mostra os principais hidrocarbonetos encontrados nas duas amostras da primeira condição experimental, comparando as porcentagens dos principais alcanos em cada amostra.

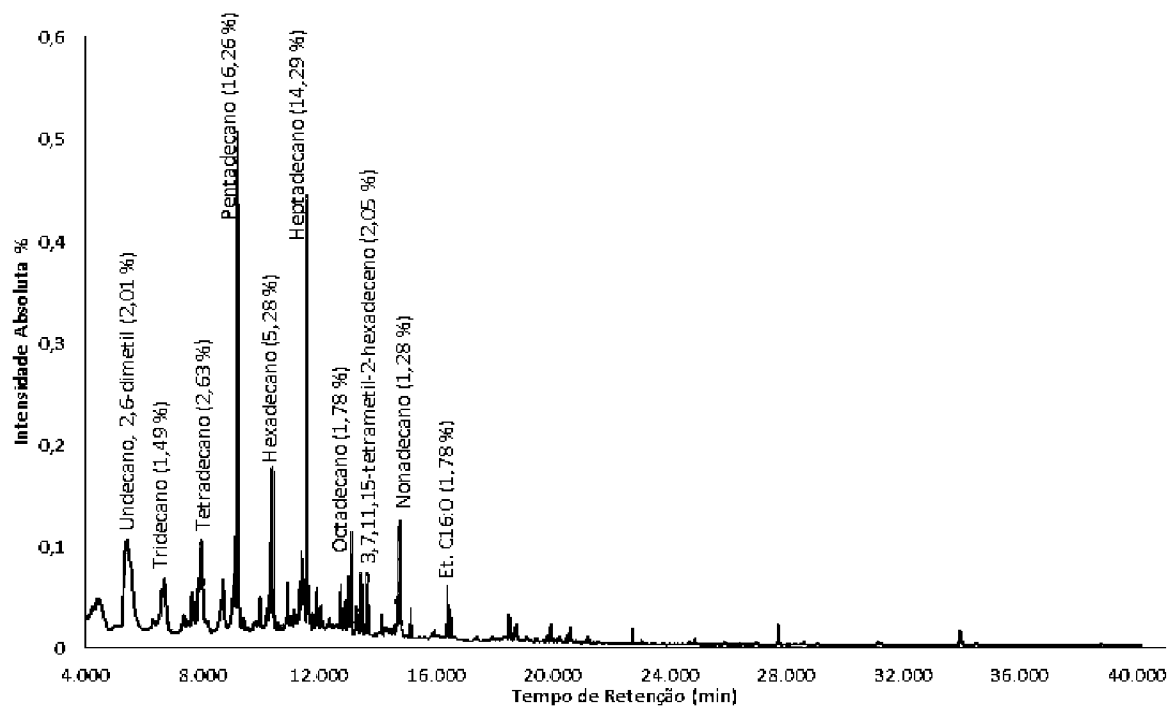
TABELA 4.9 - COMPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS ENCONTRADOS NA PRIMEIRA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL

Principais Compostos	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> (Undecano)	10,94	5,15
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> (Dodecano)	3,08	1,21
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> (Tridecano)	2,59	0,99
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> (Tetradecano)	3,41	1,73
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> (Pentadecano)	8,94	4,17
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> (Hexadecano)	9,16	12,08
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> (Heptadecano)	0,63	0,9

FONTE: O autor (2018).

O GRÁFICO 4.3 representa o cromatograma da primeira amostra destilada da segunda condição experimental com relação ao tempo de retenção dos compostos e a intensidade absoluta dos picos. Em todos os cromatogramas os picos de menor intensidade foram desconsiderados (< 1%) para minimizar erros de resolução, uma vez picos muito próximos podem fazer com que sua base se sobreponha a de outro pico causando uma má resolução no momento de analisar o composto.

GRÁFICO 4-3 - CROMATOGRAMA (3) AMOSTRA 1 SEGUNDA CONDIÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Os picos anteriores há 4 minutos no tempo de retenção não foram analisados no cromatograma, pois fazem parte do solvente que foi diluído na amostra para injeção. Os principais componentes encontrados na amostra foram hidrocarbonetos que variam de C<sub>13</sub> até C<sub>23</sub> em proporções distintas. Os hidrocarbonetos mais abundantes foram o pentadecano (C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>) (16,29%), hexadecano (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) (5,28%) e heptadecano (C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>) (14,29%). A quantidade total de hidrocarbonetos encontrados na amostra foi cerca de 80,41%, também foram identificados compostos de outros grupos 19,59% por exemplo, hexadecanenitrilo (3,83%), Me.C16:0 (palmitato de metila) (0,98%) e Et.C16:0 (palmitato de etila) (1,78%), esses compostos não fazem parte do objetivo desta pesquisa. Os compostos de outros grupos encontrados na amostra podem estar relacionados com a escolha do solvente usado para a extração, com o processo de destilação empregado, uma vez que o controle da temperatura do fundo do balão não foi possível e com a escolha da microalga. A amostra foi 100% quantificada e a TABELA 4.10 mostra todos os compostos que foram identificados na cromatografia gasosa com espectrômetro de massa para a primeira extração na segunda condição experimental, sendo dividido nos seguintes itens: tempo de retenção em minutos, % da altura do pico, os possíveis compostos propostos pela literatura, a % de hidrocarbonetos de cada composto ou a % de outros compostos.

TABELA 4.10 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 1 (CONDIÇÃO 2)

(continua)				
Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
5,418	2,82	Etanol, 2- (2 butoxietoxi) -		2,82
5,555	2,01	Undecane, 2,6-dimetil-	2,01	
6,602	1,02	Ciclopropano, nonil-	1,02	
6,698	1,49	Tridecano <n->	1,49	
7,357	0,43	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		0,43
7,495	0,19	Tridecano, 2-metil-	0,19	
7,656	1,06	Dodecano, 2,6,10-trimetil-	1,06	
7,877	1,43	1-trideceno	1,43	
7,971	2,63	tetradecano	2,63	
8,649	0,78	Hexadecano <n->	0,78	
8,71	1,49	Hexadecano	1,49	
9,127	2,92	1-Trideceno	2,92	
9,217	16,26	Pentadecano <n->	16,26	
9,414	0,38	7-Heptadeceno, 1-cloro-		0,38
9,973	0,91	2-metiltetracosano	0,91	

(continua)

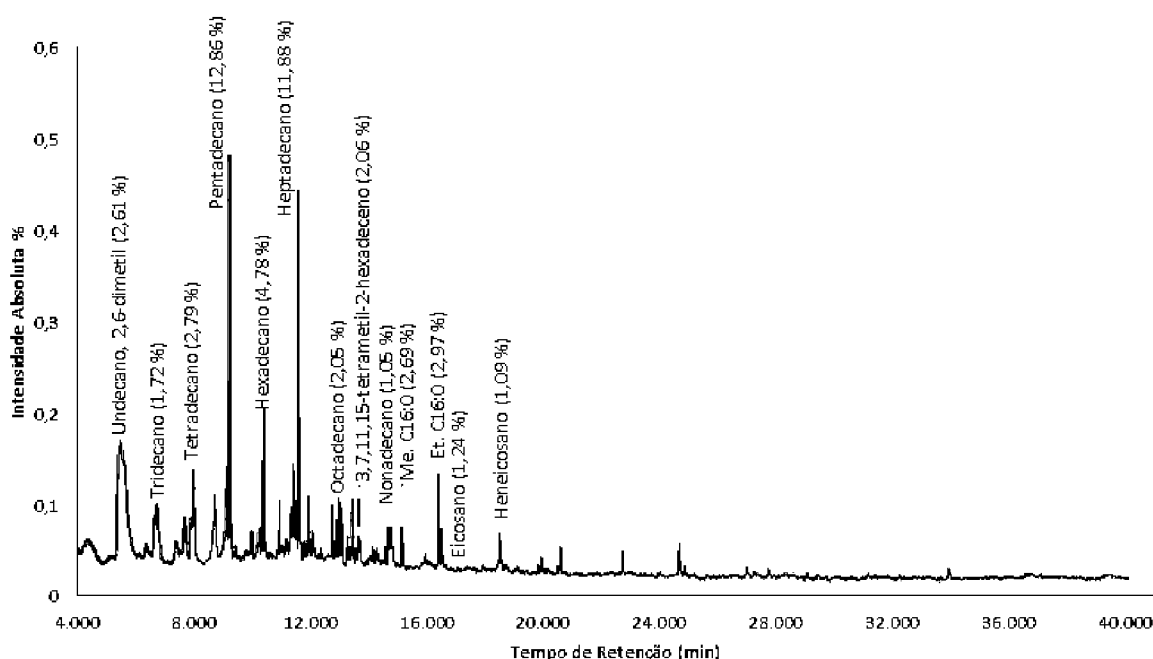
Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
10,24	0,59	3-Hexadeceno, (Z) -	0,59	
10,329	2,76	1-pentadeceno	2,76	
10,408	5,28	Hexadecano <n->	5,28	
10,46	0,45	Cyclotetradecano	0,45	
10,871	0,35	3-octadeceno, (E) -	0,35	
10,934	1,53	Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	1,53	
11,019	0,4	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		0,4
11,143	0,65	1-octanol, 2-butil-	0,65	
11,2	0,48	Ciclohexano, [6-ciclopentil-3- (3-ciclopentilpropil) hexil]		0,48
11,336	1,57	8-heptadeceno	1,57	
11,399	2,57	8-heptadeceno	2,57	
11,505	1,65	1-Heptadeceno	1,65	
11,588	14,29	Heptadecano <n->	14,29	
11,971	0,54	Benzeno, (1-metilundecil) -	0,54	
11,931	1,38	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		1,38
12,074	0,8	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -		0,8
12,133	0,3	Heneicosano <n->	0,3	
12,359	0,29	Benzeno, (1,1-dimetilnonil) -		0,29
12,893	0,94	Trifluoroacetato de tetradecil		0,94
12,988	1,78	Octadecano <n->	1,78	
13,084	3,35	Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	3,35	
13,277	0,94	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	0,94	
13,436	2,05	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	2,05	
13,584	0,35	Fitol, acetato		0,35
13,671	2,05	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	2,05	
14,139	0,67	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis (2-metilpropil)		0,67
14,31	0,32	3,7,11-Trimetil-2,4-dodecadieno	0,32	
14,44	0,24	Pentadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	0,24	
14,563	0,38	Hexadecano, 1,16-dicloro-	0,38	
14,66	1,28	Nonadecano <n->	1,28	
14,775	3,83	Hexadecanenitrilo		3,83
15,144	0,98	Me, C16:0		0,98
16,402	1,72	Et, C16:0		1,72
16,515	0,96	Eicosano <n->	0,96	
18,11	0,81	Heneicosano	0,81	
18,747	0,53	Octadecanenitrilo		0,53

Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	(conclusão)
				Outros Compostos (%)
19,941	0,56	Oleato de etilo		0,56
20,596	0,43	Docosano <n->	0,43	
22,728	0,46	Tricosano <n->	0,46	
22,729	0,69	Ftalato de diisooctilo		0,69
33,952	0,57	Esqualeno		0,57

FONTE: O autor (2018).

O GRÁFICO 4.4 representa o cromatograma da segunda amostra da segunda condição experimental com relação ao tempo de retenção dos compostos e a intensidade absoluta dos picos. A extração na segunda condição foi realizada com uma mistura de solventes (hexano + etanol) e posteriormente destilada.

GRÁFICO 4-4 - CROMATOGRAMA (4) AMOSTRA 2 SEGUNDA CONDIÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Os picos anteriores há 4 minutos no tempo de retenção não foram analisados no cromatograma, pois fazem parte do solvente que foi diluído na amostra para injeção no cromatografo. Os principais componentes encontrados foram hidrocarbonetos que variam de  $C_{13}$  até  $C_{24}$  em proporções distintas. Pentadecano ( $C_{15}H_{32}$ ) (12,86%), hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ) (4,78%) e heptadecano ( $C_{17}H_{36}$ ) (11,88%) foram os componentes mais abundantes na segunda amostra assim como na primeira, seguindo o mesmo padrão da eluição dos picos. Apesar de compostos

como eicosano ( $C_{20}H_{42}$ ) (1,24%) e heneicosano ( $C_{21}H_{42}$ ) (1,09%) aparecerem em quantidade um pouco maior na segunda extração em relação à primeira, os compostos de outros grupos também estão presentes e em maiores quantidades, por exemplo: pentadecanitrilo (1,58%), Me. C16:0 (palmitato de metila) (2,69%) e Et.C16:0 (palmitato de etila) (2,97%). Desta maneira foram encontradas na segunda amostra cerca de 78,78% de hidrocarbonetos e 21,22% de componentes de outros grupos, uma diferença um pouco inferior quando comparado a primeira amostra. Os compostos de outros grupos encontrados na amostra podem estar relacionados com a escolha do solvente usado para a extração, com o processo de destilação empregado, uma vez que o controle da temperatura do fundo do balão não foi possível e com a escolha da microalga. A amostra foi 100% quantificada e TABELA 4.11 mostra todos os compostos que foram identificados na cromatografia gasosa com espectrômetro de massa para a segunda extração na segunda condição experimental, sendo dividido nos seguintes itens: tempo de retenção em minutos, % da altura do pico, os possíveis compostos propostos pela literatura, a % de hidrocarbonetos de cada composto ou a % de outros compostos.

TABELA 4.11 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 2 (CONDIÇÃO 2)

(continua)

Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
5,473	3,61	Etanol, 2- (2-butoxi)etoxi -		3,61
5,63	2,61	Undecano, 2,6-dimetil-	2,61	
6,62	1,28	1-Undeceno	1,28	
6,718	1,72	Tridecano <n->	1,72	
7,378	0,58	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		0,58
7,51	0,29	Tridecano, 2-metil-	0,29	
7,669	1,32	Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	1,32	
7,89	1,19	1-Trideceno	1,19	
7,977	2,79	Tetradecano	2,79	
8,655	1	Undecano, 6-etil-	1	
8,716	1,89	Hexadecano	1,89	
9,072	0,54	n-Pentadecanol		0,54
9,133	2,67	1-Pentadeceno	2,67	
9,219	12,86	Pentadecano <n->	12,86	
9,423	0,38	7-Heptadeceno, 1-cloro-		0,38
9,979	0,77	Ciclohexano, (1-hexiltetradecilo) -		0,77
10,185	0,26	Álcool Oleílico, Trifluoroacetato		0,26

(continua)				
Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
10,333	3,01	1-Pentadeceno	3,01	
10,412	4,78	Hexadecano <n->	4,78	
10,465	0,47	Ciclotetradecano	0,47	
10,878	0,25	Ácido acético, trifluoro, undecílico		0,25
10,935	1,75	Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	1,75	
11,015	0,27	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		0,27
11,142	0,58	1-Decanol, 2-hexil-		0,58
11,201	0,54	Dodecane, 3-ciclo-hexil-	0,54	
11,337	1,6	8-Heptadeceno	1,6	
11,401	3,05	8-Heptadeceno	3,05	
11,508	1,85	1-Heptadeceno	1,85	
11,586	11,88	Heptadecano <n->	11,88	
11,792	0,59	Benzeno, (1,1-dimetilnonil) -	0,59	
11,932	1,98	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-	1,98	
12,075	0,86	Ciclohexano, 2-butil-1,1,3-trimetil-	0,86	
12,363	0,3	Benzeno, (1,1-dimetilnonil) -	0,3	
12,744	1,71	Ácido acético, éster 3,7,11,15-tetrametil-hexadecílico		1,71
12,893	1,24	1-Hexadecanethiol	1,24	
12,989	2,05	Octadecano <n->	2,05	
13,08	1,76	Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	1,76	
13,272	0,89	Ácido acético, éster 3,7,11,15-tetrametil-hexadecílico		0,89
13,35	0,53	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	0,53	
13,442	2,06	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	2,06	
13,582	0,49	Fitol, acetato		0,49
13,67	2,45	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R- [R *, R * - (E)]] -	2,45	
14,15	0,46	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis (2-metilpropil)		0,46
14,285	0,42	3,7,11-Trimetil-2,4-dodecadieno	0,42	
14,557	0,51	Ácido pentafluoropropiónico, éster tridecílico		0,51
14,659	1,5	Nonadecano <n->	1,5	
14,783	1,58	Pentadecanenitrilo		1,58
15,145	2,69	Me. C16:0		2,69
16,404	2,97	Et. C16:0		2,97
16,511	1,24	Eicosano <n->	1,24	
18,508	1,09	Heneicosano <n->	1,09	
18,595	0,15	Ácido 9-octadecenóico (Z) - éster metílico		0,15
19,823	0,28	Ácido 9,12-octadecadienóico, éster etílico		0,28
19,942	0,49	Oleato de etilo		0,49
20,595	0,81	Docosano <n->	0,81	



Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	(conclusão)
				Outros Compostos (%)
24,68	0,99	Ácido hexanodióico, éster bis (2-etilhexil)		0,99
24,86	0,3	Tetracosano <n->	0,3	

FONTE: O autor (2018).

A TABELA 4.12 mostra os principais hidrocarbonetos encontrados nas duas amostras da segunda condição experimental, comparando as porcentagens dos principais alcanos em cada amostra.

TABELA 4.12 - COMPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS ENCONTRADOS NA SEGUNDA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL

Principais Compostos	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> (Tridecano)	1,49	1,72
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> (Tetradecano)	2,63	2,79
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> (Pentadecano)	16,26	12,86
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> (Hexadecano)	5,28	4,78
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> (Heptadecano)	14,29	11,88
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> (Octadecano)	1,78	2,05
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> (Eicosano)	0,96	1,24
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> (Heneicosano)	0,81	1,09
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> (Docosano)	0,43	0,81
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> (Tricosano)	0,46	0,77

FONTE: O autor (2018).

Para a segunda condição experimental (hexano + etanol) o óleo destilado passou por mais um processo de purificação que foi a cromatografia em coluna com sílica gel, com a finalidade de reter os componentes polares restantes na amostra para que em sua maioria permaneça apenas os compostos apolares, ou seja, os hidrocarbonetos. Essa purificação ocorreu apenas para a segunda condição, pois o mesmo obteve um volume muito superior na extração quando comparado à primeira condição. As duas amostras destiladas do primeiro experimento foram injetadas na coluna com sílica gel eluidas em hexano e depois rotaevaporadas. A TABELA 4.13 mostra todos os componentes presentes na primeira amostra da segunda condição experimental após a cromatografia gasosa do óleo purificado na coluna com sílica gel.

TABELA 4.13 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 1 APÓS PASSAGEM NA SÍLICA GEL (CONDIÇÃO 2)

(continua)

Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
5,31	1,41	1-Dodeceno	1,41	
5,40	2,44	Dodecano	2,44	
5,55	1,63	Undecano, 2,6-dimetil-	1,63	
6,29	1,31	Undecano, 6-etil-	1,31	
6,46	1,36	Ciclohexasiloxano, dodecametil-		1,36
6,57	3,64	1-Undeceno	3,64	
6,66	3,87	Tridecano <n->	3,87	
7,33	1,32	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-	1,32	
7,47	0,85	Tridecano, 2-metil-	0,85	
7,62	2,69	Hexadecano, 2,6,10,14 tetrametil-	2,69	
7,85	2,98	1-Trideceno	2,98	
7,94	6,19	Tetradecano	6,19	
8,57	0,54	3-Isopropoxi-1,1,1,7,7,7-hexametil-3,5,5-tris (trimetilsiloxi) tetrasiloxano		0,54
8,62	1,19	Nonadecano	1,19	
8,68	2,41	Hexadecano	2,41	
9,03	0,95	3-Hexadeceno, (Z)-	0,95	
9,10	3,79	1-Pentadeceno	3,79	
9,20	21,02	Pentadecano <n->	21,02	
9,95	1,04	Pentadecano, 2-metil-	1,04	
10,17	0,4	1-Hexadecyne	0,4	
10,22	0,61	Ácido 4-clorobutírico, éster pentadecilo		0,61
10,31	2,39	1-Pentadeceno	2,39	
10,39	4,86	Hexadecano <n->	4,86	
10,92	1,26	Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	1,26	
11,32	1,24	8-Heptadeceno	1,24	
11,38	1,98	8-Heptadeceno	1,98	
11,49	1,25	1-Heptadeceno	1,25	
11,57	11,26	Heptadecano <n->	11,26	
11,77	0,43	Benzeno, (1-metil-undecilo) -	0,43	
11,91	1,05	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-		1,05
12,72	1,09	Ácido acético, éster 3,7,11,15-tetrametil-hexadecílico		1,09
12,87	0,67	1-Octadeceno	0,67	
12,97	1,44	Octadecano <n->	1,44	
13,06	2,41	Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	2,41	
13,25	0,67	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R-[R*,R*-(E)]]-	0,67	
13,41	1,46	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R-[R*,R*-(E)]]-	1,46	
13,65	1,47	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R-[R*,R*-(E)]]-	1,47	
14,64	0,86	Nonadecano <n->	0,86	

(conclusão)				
Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
18,48	0,61	Eicosano <n->	0,61	
20,56	0,38	Docosano <n->	0,38	
22,70	0,37	Tricosano <n->	0,37	
24,83	0,16	Tetracosano <n->	0,16	
26,95	0,18	Docosano <n->	0,18	
29,03	0,1	Hexacosano <n->	0,1	
31,11	0,14	Hexacosano <n->	0,14	

FONTE: O autor (2018).

Os compostos anteriores há 5,31 minutos no tempo de retenção não são analisados, pois fazem parte do solvente que foi diluído na amostra para injeção no cromatografo. Observando a tabela, os hidrocarbonetos variaram de  $C_{12}$  até  $C_{22}$  e os principais compostos encontrados foram o tetradecano ( $C_{14}H_{30}$ ) (6,19%), o pentadecano ( $C_{15}H_{32}$ ) (21,02%) e heptadecano ( $C_{17}H_{36}$ ) (11,26%) seguindo a mesma lógica dos principais hidrocarbonetos encontrados da amostra anterior à purificação na coluna com sílica gel, porém, a quantidade de hidrocarbonetos total na amostra após a passagem na sílica foi cerca de 95,35% enquanto anteriormente somente com a destilação foi cerca de 80,41%. Já os compostos dos outros grupos obtiveram uma redução significativa por volta de 4,65% enquanto anteriormente era de 19,59% comparando ao óleo destilado. Para a primeira a amostra a purificação por cromatografia em coluna com sílica gel mostrou ser bastante eficiente, diminuindo consideravelmente os compostos indesejados e consequentemente aumentando o rendimento final de hidrocarbonetos na amostra. A TABELA 4.14 mostra os resultados obtidos na purificação da segunda amostra da segunda condição experimental, onde a amostra foi injetada na coluna com sílica gel eluida com hexano.

TABELA 4.14 - COMPOSTOS DA CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA DA AMOSTRA 2 APÓS PASSAGEM NA SÍLICA GEL (CONDIÇÃO 2)

(continua)

Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
4,52	0,64	1-Dodeceno	0,64	
4,65	1,69	Dodecano	1,69	
4,84	1,43	Undecano, 2,5-dimetil-	1,43	
5,78	1,01	Dodecano, 2,7,10-trimetil-	1,01	

(conclusão)				
Tempo de Retenção (min)	% da Altura do Pico	Compostos Propostos	Hidrocarbonetos (%)	Outros Compostos (%)
6,12	2,66	1-Undeceno	2,66	
6,23	2,54	Tridecano	2,54	
7,00	1,11	1-Tetradeceno	1,11	
7,34	1,52	Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	1,52	
7,60	1,72	Ceteno	1,72	
7,70	4,08	Tetradecano	4,08	
8,45	0,93	10-Metilnonadecano	0,93	
8,52	1,95	Hexadecano	1,95	
8,96	2,78	1-Pentadeceno	2,78	
9,06	12,24	Pentadecano <n->	12,24	
10,23	11,05	Silil		11,05
10,32	3,38	Hexadecano <n->	3,38	
10,86	1,15	Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	1,15	
11,27	0,85	8-Heptadeceno	0,85	
11,33	2,08	3-Heptadeceno, (Z)-	2,08	
11,44	1,11	1-Heptadeceno	1,11	
11,53	7,36	Heptadecano <n->	7,36	
11,87	1,43	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-	1,43	
12,25	10,54	Silil		10,54
12,69	1,24	Ácido acético, éster 3,7,11,15-tetrametil hexadecílico		1,24
12,83	0,68	1-Hexadecanol		0,68
12,94	1,3	Octadecano <n->	1,3	
13,62	1,75	2-Hexadeceno, 3,7,11,15-tetrametil-, [R-[R*,R*-(E)]]-	1,75	
14,66	4,13	Silil	4,13	
17,36	2,43	Silil		2,43
18,48	1,05	Heneicosano <n->	1,05	
20,17	1,97	Silil	1,97	
23,01	1,89	Silil	1,89	
25,83	2,36	Silil	2,36	
28,57	2,63	Silil	2,63	
31,23	1,92	Silil	1,92	

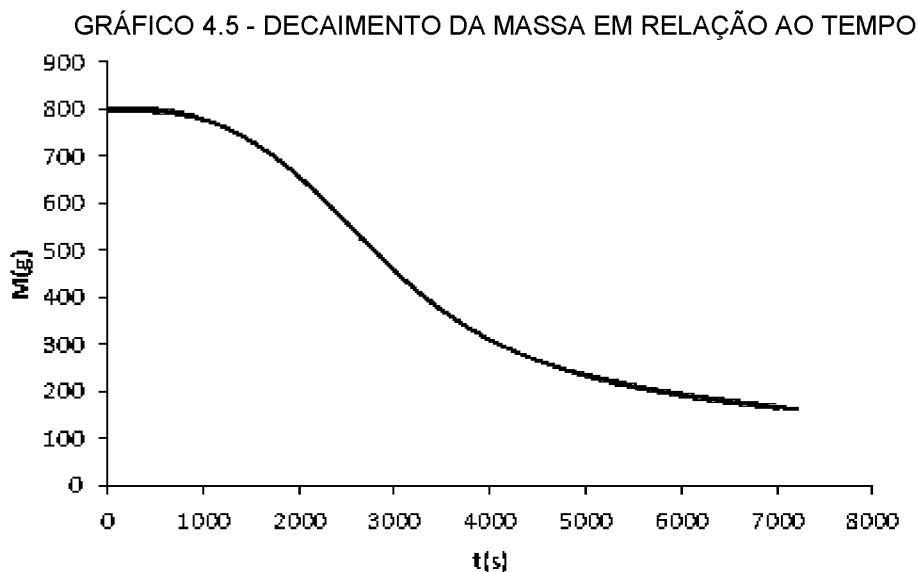
FONTE: O autor (2018).

Os compostos anteriores há 4,52 minutos no tempo de retenção não são analisados, pois fazem parte do solvente que foi diluído na amostra para injeção no cromatografo. De acordo com a tabela, os principais hidrocarbonetos encontrados foram pentadecano ( $C_{15}H_{32}$ ) (12,24%) e heptadecano ( $C_{17}H_{32}$ ) (7,46%) seguindo a mesma lógica da amostra antes de ser purificada na sílica gel. Porém, para essa amostra a purificação não foi eficiente, pois em algum momento ocorreu o aparecimento do silil ( $SiH_3-$ ) um silano ramificado. De forma geral, um silano é

qualquer análogo dos alcanos, porém derivados do silício. Em função disso vários compostos não foram identificados, uma explicação mais plausível foi que em algum momento partículas da sílica gel foram arrastadas em conjunto com os compostos da amostra ou que a coluna em que a amostra foi inserida estava contaminada o que gerou a aparição desse composto. Sendo assim, a quantidade total de hidrocarbonetos foi cerca de 74,06% onde pelo menos 15% estavam contaminados com a presença de silil dificultando o reconhecimento de quais hidrocarbonetos se tratavam. Para os compostos de outros grupos os dois principais componentes foram extraídos com a presença de silil dificultando o reconhecimento de que compostos se tratavam, cerca de 25,94% dos compostos de outros grupos foram encontradas na amostra. Ao analisar os compostos anteriores à purificação com sílica gel a quantidade de hidrocarbonetos é superior enquanto a de outros grupos inferior, após a passagem na sílica os hidrocarbonetos diminuíram, mostrando que para a amostra 2 da segunda condição experimental a purificação não foi bem-sucedida.

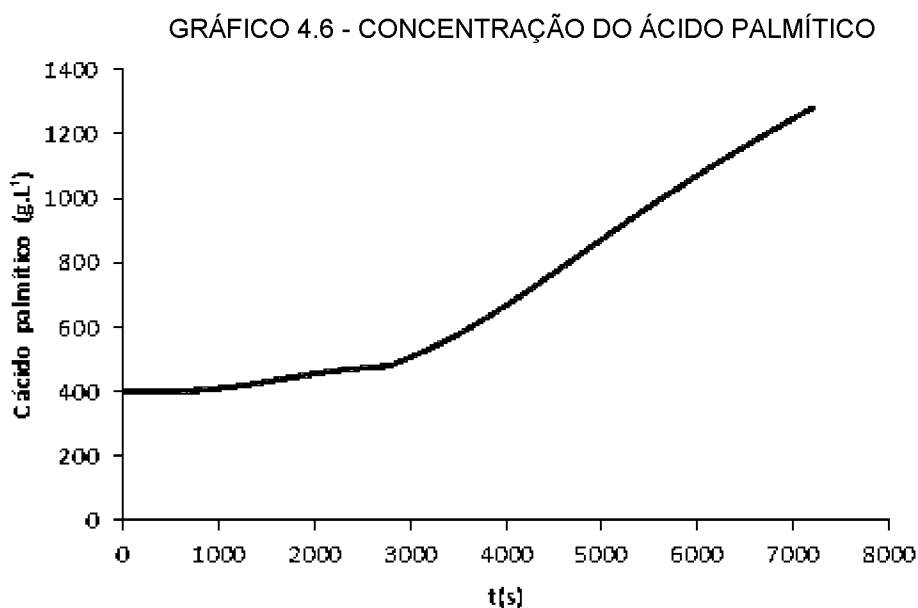
#### 4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA

De acordo com o GRÁFICO 4.5 observa-se que a massa da amostra tende a reduzir conforme o aumento do tempo, ou seja, enquanto a temperatura no balão volumétrico contendo a amostra aumenta gradativamente os componentes mais voláteis inclina-se a evaporarem primeiro, sendo esse o princípio básico de uma destilação e que o modelo matemático conseguiu descrever por enquanto.



FONTE: O autor (2018).

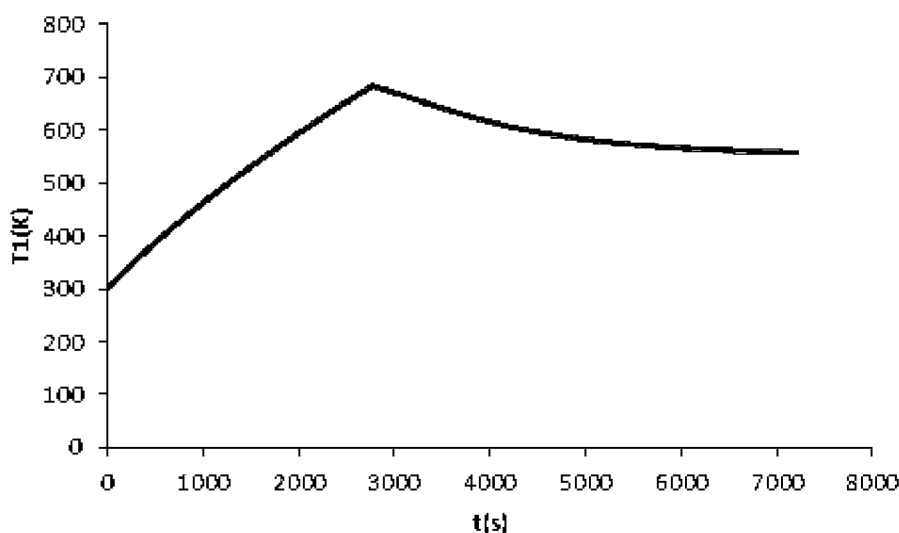
O GRÁFICO 4.6 mostra o aumento da concentração do ácido palmítico no fundo do balão volumétrico em relação ao tempo. Conforme os compostos mais voláteis da amostra vão evaporando primeiro (dodecano) em ocorrência do aumento da temperatura, os que possuem ponto de ebulição mais elevado vão sendo dispostos no fundo do balão volumétrico enquanto não recebe energia o suficiente para evaporar. O modelo foi idealizado para possuir o total controle sobre a temperatura e que apenas os compostos de interesse seriam destilados, nesse caso o dodecano, ou seja, o ácido palmítico tende a permanecer no fundo do balão volumétrico.



FONTE: O autor (2018).

O modelo foi desenvolvido com apenas um prato teórico praticamente vazio (1% de massa), demonstrando a complexidade de trabalhar com modelagem matemática de uma coluna de destilação. O GRÁFICO 4.7 mostra o comportamento da temperatura no prato da coluna em relação ao tempo, ou seja, enquanto o prato estiver praticamente vazio a temperatura tende a aumentar. Quando ocorre a queda da temperatura significa que o prato que antes estava praticamente vazio passou a ter o acúmulo de líquido dentro do mesmo. Esse acúmulo ocorre porque no processo da destilação quando certo composto da amostra não atinge a temperatura necessária para vaporizar e depois condensar, acaba retornando para o fundo do balão, ao retornar esse líquido acaba passando também pelo prato da coluna que retém uma parte do líquido e faz com que o prato seja preenchido e resfriado.

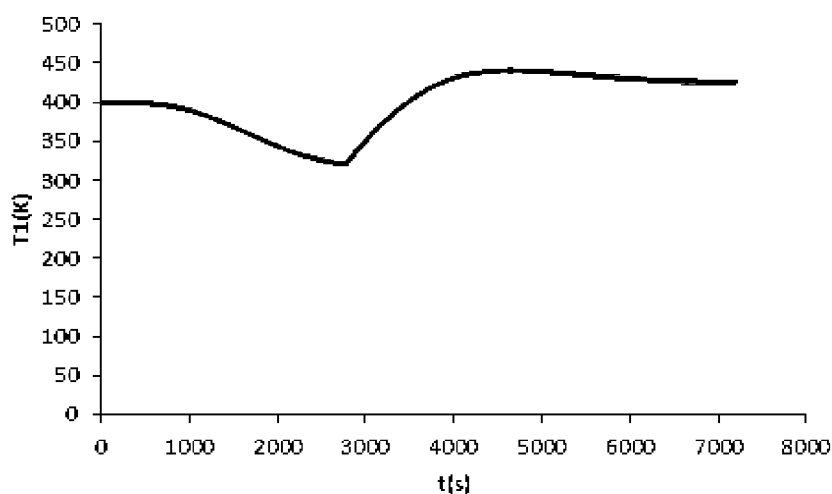
GRÁFICO 4.7 - COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA NO PRATO DA COLUNA



FONTE: O autor (2018).

Esse processo do aumento de temperatura e resfriamento do prato é constante como mostra o GRÁFICO 4.8. Pois a troca do líquido no prato ocorrerá de maneira incessante até que todo o componente de interesse da amostra seja destilado.

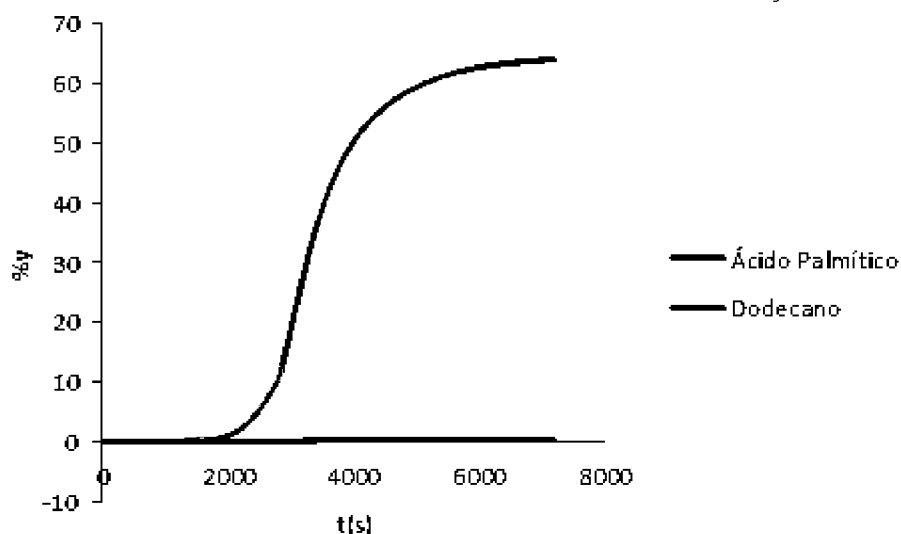
GRÁFICO 4.8 - COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA DO PRATO AO LONGO DO TEMPO



FONTE: O autor (2018).

O modelo matemático foi idealizado apenas para dois compostos, o ácido palmítico e o dodecano. O GRÁFICO 4.9 mostra o comportamento da destilação da amostra baseados nesses compostos. O dodecano por possuir um ponto de ebulição mais baixo do que o ácido palmítico evapora primeiro. A amostra foi predominantemente composta por dodecano, cerca de 65% sendo o composto de maior interesse por se tratar de um hidrocarboneto. O ácido palmítico por ser um ácido graxo saturado não foi um composto desejado na destilação, nesse sentido a temperatura no fundo do balão foi controlada, para que em sua maioria apenas dodecano fosse destilado.

GRÁFICO 4.9 - COMPORTAMENTO DA DESTILAÇÃO

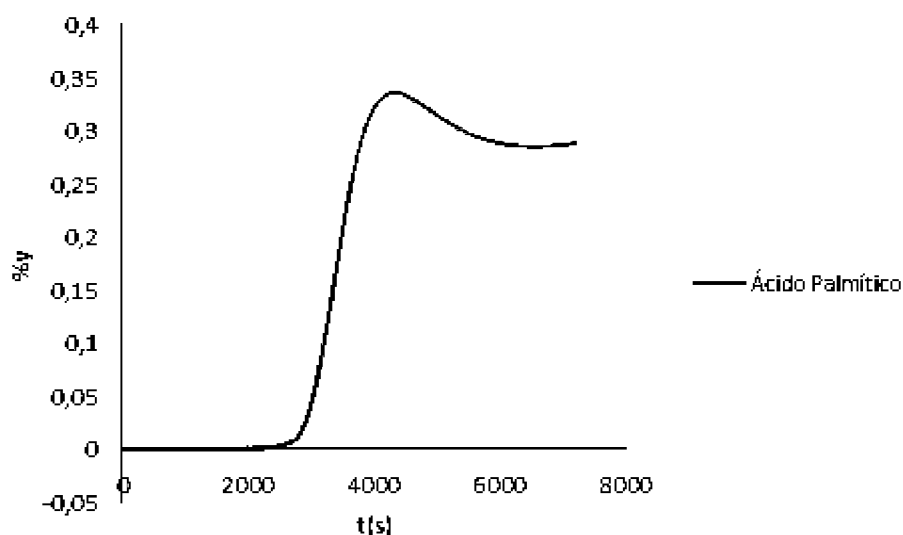


FONTE: O autor (2018).



O GRÁFICO 4.10 mostra uma análise do comportamento do ácido palmítico durante a destilação. A variação do volume em relação ao tempo não apresenta uma mudança significativa, isso ocorre devido ao fato da temperatura ser controlada no modelo, resultando em uma evaporação insignificante do composto. É relevante garantir uma faixa de temperatura onde o controle da destilação seja o melhor possível, uma vez que se um pouco de ácido graxo for destilado ou carregado em conjunto de outros componentes, essa quantidade seja pequena.

GRÁFICO 4.10 - COMPORTAMENTO DO ÁCIDO PALMÍTICO NA DESTILAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Apesar de o modelo matemático possuir apenas 4 elementos de volume (EV), um único prato teórico e dois compostos (dodecano e ácido palmítico), o equacionamento mostrou possuir uma grande complexidade. Ainda assim o modelo atingiu os objetivos iniciais, demonstrando o comportamento e a funcionalidade de uma destilação fracionada.

## 5 CONCLUSÕES

O trabalho demonstrou ser possível utilizar o óleo de microalgas para produção de um combustível a base de hidrocarbonetos. As principais conclusões da dissertação foram divididas de acordo com os objetivos específicos listados no capítulo 2.

I. Desenvolvimento do método de extração do óleo de microalgas para produção de hidrocarbonetos: a extração à quente com solvente orgânico mostrou ser um método interessante neste projeto, além da grande capacidade do reator instalado nas dependências do NPDEAS a equipe possui total domínio sobre o método empregado. Dentre os solventes utilizados para a extração, a mistura de solventes (hexano + etanol) mostrou ser mais eficiente quando comparado há apenas um único solvente (hexano), o que já era esperado. Os rendimentos da extração com hexano + etanol foram em média de 11,03% (para 1 kg de biomassa) enquanto a extração com hexano em média de 1,68% (para 1 kg de biomassa).

II. Destilação fracionada do óleo bruto de microalgas: para uma primeira purificação a destilação realizada no NPDEAS não correspondeu totalmente às expectativas, a falta de controle da temperatura no fundo do balão foi uma das principais deficiências encontradas no sistema, outro fato importante de citar foi que, quando utilizada pouca amostra a destilação ocorre de maneira acelerada (evaporação dos compostos) não obtendo a purificação desejada. Para a primeira condição experimental o rendimento médio na destilação foi de 0,41% (para 1 kg de biomassa) e para a segunda condição experimental o rendimento médio foi de 6,31% (para 1 kg de biomassa). Ainda para a segunda condição experimental as duas amostras foram purificadas em cromatografia em coluna com sílica gel, em média o rendimento foi de 73,5% (3 mL foram passados na sílica) utilizando o óleo destilado, apesar da segunda amostra ter sido contaminada por silil, diminuindo o rendimento de hidrocarbonetos na amostra.

III. Determinação do poder calorífico: para ser feita uma comparação com outros combustíveis à base de petróleo, foi feita uma análise de energia bruta do óleo destilado do primeiro experimente (as duas amostras). O poder calorífico foi em média de  $10.142 \text{ kcal.kg}^{-1}$ , podendo ser comparado a outros combustíveis como diesel  $10.151 \text{ kcal.kg}^{-1}$ , isso demonstra que o óleo de microalgas pode ser uma alternativa viável para substituição das fontes de energia não renovável.

IV. Caracterização e quantificação dos hidrocarbonetos: foram encontrados diversos hidrocarbonetos que variaram de experimento para experimento. Os resultados mostraram rendimento de até 95 % de hidrocarbonetos na microalga purificada com sílica gel. A cromatografia gasosa com espectrometria de massas mostrou ser uma ferramenta confiável para a análise dos compostos.

V. Modelagem matemática do sistema: o modelo matemático em um primeiro momento conseguiu ser relacionado com a destilação real, apesar de conter poucos compostos e apenas um prato teórico. O modelo pode ser aprimorado conforme a necessidade de futuras pesquisas.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Para melhorar os rendimentos na extração sugere-se uma análise de novas metodologias para extrair o óleo de microalgas, além de novos solventes em diferentes proporções e testes em diferentes espécies de microalgas visando maximizar a produção de hidrocarbonetos.
- Aprimorar as técnicas de purificação dos compostos principalmente na destilação, encontrar maneiras de controlar a temperatura no fundo do balão. Modelar matematicamente o comportamento da coluna de destilação com mais pratos teóricos e uma maior quantidade de composto.

## REFERÊNCIAS

- ABOMOHR, Abd El-Fatah et al, Microalgal biomass production as a sustainable feedstock for biodiesel: Current status and perspectives, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v, 64, p, 596-606, 2016.
- ADAM, Fanny et al, "Solvent-free" ultrasound-assisted extraction of lipids from fresh microalgae cells: a green, clean and scalable process, **Bioresource technology**, v, 114, p, 457-465, 2012.
- AHMAD, A, L, et al, Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v, 15, n, 1, p, 584-593, 2011.
- AKERS, Stephen M, et al, Determination of the heat of combustion of biodiesel using bomb calorimetry, A multidisciplinary undergraduate chemistry experiment, **Journal of chemical education**, v, 83, n, 2, p, 260, 2006.
- ASHOKKUMAR, Veeramuthu et al. Optimization and characterization of biodiesel production from microalgae *Botryococcus* grown at semi-continuous system. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 936-946, 2014.
- ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta, **Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**, Bookman Editora, 2009.
- ATOBE, Sueko et al. The effect of the water-soluble polymer released from *Botryococcus braunii* Showa strain on solvent extraction of hydrocarbon. **Journal of applied phycology**, v. 27, n. 2, p. 755-761, 2015.
- AZEREDO, V, B, S, **Produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas: estimativa de custos e perspectivas para o Brasil**, 2012, Tese de Doutorado, Dissertação de Mestrado em Planejamento Energético, COPPE–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BANERJEE, Anirban et al, *Botryococcus braunii*: a renewable source of hydrocarbons and other chemicals, **Critical reviews in biotechnology**, v, 22, n, 3, p, 245-279, 2002.
- BARNWAL, B, K.; SHARMA, M, P, Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, **Renewable and sustainable energy reviews**, v, 9, n, 4, p, 363-378, 2005.
- BEER, Laura L, et al, Engineering algae for biohydrogen and biofuel production, **Current opinion in biotechnology**, v, 20, n, 3, p, 264-271, 2009.
- BRENNAN, Liam; OWENDE, Philip, Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, **Renewable and sustainable energy reviews**, v, 14, n, 2, p, 557-577, 2010.

BRUJAN, Emil-Alexandru et al, Dynamics of laser-induced cavitation bubbles near an elastic boundary, **Journal of Fluid Mechanics**, v, 433, p, 251-281, 2001.

BRYSSSE, Keynyn et al. Climate change prediction: Erring on the side of least drama?. **Global environmental change**, v. 23, n. 1, p. 327-337, 2013.

CAMPBELL, Matthew N, Biodiesel: algae as a renewable source for liquid fuel, **Guelph Engineering Journal**, v, 1, n, 1, p, 2-7, 2008.

CARLSSON, A, S, et al, Micro-algae and macro-algae: utility for industrial applications, **ed: Dianna Bowles**, p, 9-33, 2007.

CELIK TEN, Ismet; KOCA, Atilla; ARSLAN, Mehmet Ali, Comparison of performance and emissions of diesel fuel, rapeseed and soybean oil methyl esters injected at different pressures, **Renewable Energy**, v, 35, n, 4, p, 814-820, 2010.

CHEMAT, Farid et al, Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction, **Ultrasonics sonochemistry**, v, 18, n, 4, p, 813-835, 2011.

CHISTI, Yusuf, Biodiesel from microalgae, **Biotechnology advances**, v, 25, n, 3, p, 294-306, 2007.

CHIU, Sheng-Yi et al, Reduction of CO<sub>2</sub> by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor, **Bioresource technology**, v, 99, n, 9, p, 3389-3396, 2008.

CHOI, I, L, et al, Extraction yield of soluble protein and microstructure of soybean affected by microwave heating, **Journal of food processing and preservation**, v, 30, n, 4, p, 407-419, 2006.

CHOJNACKA, Katarzyna; MARQUEZ-ROCHA, Facundo-Joaquin, Kinetic and stoichiometric relationships of the energy and carbon metabolism in the culture of microalgae, **Biotechnology**, v, 3, n, 1, p, 21-34, 2004.

CIFERRI, Orio, Spirulina, the edible microorganism, **Microbiological reviews**, v, 47, n, 4, p, 551, 1983.

DA ROCHA LIMA, Léo; DE ABREU MARCONDES, Aluizio, **Álcool carburante: uma estratégia brasileira**, UFPR, 2002.

DASGUPTA, Chitrlekha Nag et al, Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production, **International Journal of Hydrogen Energy**, v, 35, n, 19, p, 10218-10238, 2010.

DAYANANDA, C. et al. Autotrophic cultivation of *Botryococcus braunii* for the production of hydrocarbons and exopolysaccharides in various media. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 1, p. 87-93, 2007.

DE CASTRO, MD Luque; GARCIA-AYUSO, L, E, Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future, **Analytica chimica acta**, v, 369, n, 1, p, 1-10, 1998.

DE CASTRO, MD Luque; PRIEGO-CAPOTE, F, Soxhlet extraction: Past and present panacea, **Journal of Chromatography A**, v, 1217, n, 16, p, 2383-2389, 2010.

DERNER, Roberto Bianchini et al, Microalgae, products and applications, **Ciência Rural**, v, 36, n, 6, p, 1959-1967, 2006.

DILAY, Emerson et al, A volume element model (VEM) for energy systems engineering, **International Journal of Energy Research**, v, 39, n, 1, p, 46-74, 2015.  
DO PETRÓLEO, ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO; BIOCOMBUSTÍVEIS, GÁS NATURAL E. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Brasília, Brasil. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>**, 2017.

ELLIOTT, Lee G, et al, Establishment of a bioenergy-focused microalgal culture collection, **Algal Research**, v, 1, n, 2, p, 102-113, 2012.

EWING, Galen W, Métodos instrumentais de análise química, 2002.

FELIZARDO, Pedro et al, Production of biodiesel from waste frying oils, **Waste management**, v, 26, n, 5, p, 487-494, 2006.

FRANCESQUETT, Janice Zulma et al, Determinação do poder calorífico de amostras de gasolina utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada, **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v, 5, n, 2, p, 88-95, 2013.

FU, Wen-Juan et al, Hydrocarbons, the advanced biofuels produced by different organisms, the evidence that alkanes in petroleum can be renewable, **Applied microbiology and biotechnology**, v, 99, n, 18, p, 7481-7494, 2015.

FURUHASHI, Kenichi et al, Seawater-cultured *Botryococcus braunii* for efficient hydrocarbon extraction, **PloS one**, v, 8, n, 6, p, e66483, 2013.

FURUHASHI, Kenichi et al. Effects of culture medium salinity on the hydrocarbon extractability, growth and morphology of *Botryococcus braunii*. **Biomass and Bioenergy**, v. 91, p. 83-90, 2016.

GARCIA, Roberto, **Combustíveis e combustão industrial**, Interciência, 2002.

GAVRILESCU, Maria; CHISTI, Yusuf, Biotechnology—a sustainable alternative for chemical industry, **Biotechnology advances**, v, 23, n, 7, p, 471-499, 2005.

GHIRARDI, Maria L, et al, Microalgae: a green source of renewable H<sub>2</sub>, **Trends in biotechnology**, v, 18, n, 12, p, 506-511, 2000.

GOŁĘBIEWSKI, Marek et al, Cuticular lipids of insects as potential biofungicides: methods of lipid composition analysis, **Analytical and bioanalytical chemistry**, v, 399, n, 9, p, 3177-3191, 2011.

GÓRAK, Andrzej; SORENSEN, Eva (Ed.), **Distillation: fundamentals and principles**, Academic Press, 2014.

GOUVEIA, Joao Diogo et al. Botryococcus braunii strains compared for biomass productivity, hydrocarbon and carbohydrate content. **Journal of biotechnology**, v. 248, p. 77-86, 2017.

GOUVEIA, Luisa; OLIVEIRA, Ana Cristina, Microalgae as a raw material for biofuels production, **Journal of industrial microbiology & biotechnology**, v, 36, n, 2, p, 269-274, 2009.

GRAHAM, Linda E.; WILCOX, Lee Warren, Algae, Upper Saddler River, NJ: **Prentice Hall**, v, 25, p, 29, 2000.

GRIMA, E, Molina et al, Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics, **Biotechnology advances**, v, 20, n, 7, p, 491-515, 2003.

GUPTA, Vijai Kumar; TUOHY, Maria G, Biofuel technologies, **Recent Developments**, Editorial Springer, 2013.

GUSCHINA, Irina A.; HARWOOD, John L, Lipids and lipid metabolism in eukaryotic algae, **Progress in lipid research**, v, 45, n, 2, p, 160-186, 2006.

HAAS, Michael J, Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock, **Fuel processing technology**, v, 86, n, 10, p, 1087-1096, 2005.

HALIM, Ronald et al. Oil extraction from microalgae for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 102, n. 1, p. 178-185, 2011.

HALIM, Ronald; DANQUAH, Michael K.; WEBLEY, Paul A, Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: a review, **Biotechnology advances**, v, 30, n, 3, p, 709-732, 2012.

HARRIS, J. Milton (Ed.). **Poly (ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications**. Springer Science & Business Media, 2013.

HARUN, Razif et al, Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v, 14, n, 3, p, 1037-1047, 2010.

HARUN, Razif; DANQUAH, Michael K, Influence of acid pre-treatment on microalgal biomass for bioethanol production, **Process Biochemistry**, v, 46, n, 1, p, 304-309, 2011.

HEAVEN, Sonia; MILLEDGE, John; ZHANG, Yue, Comments on 'Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable', **Biotechnology advances**, v, 29, n, 1, p, 164-167, 2011.

HENLEY, Ernest J.; SEADER, Junior D, **Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering**, Wiley,, 1981.

HILLEN, L, W, et al, Hydrocracking of the oils of *Botryococcus braunii* to transport fuels, **Biotechnology and bioengineering**, v, 24, n, 1, p, 193-205, 1982.

HILSDORF, Jorge Wilson et al, Química tecnológica, **São Paulo, Pioneira Thomson Learning**, 2004.

HIRSCH, Robert Louis; BEZDEK, Roger MISI; WENDLING, Robert MISI, **Peaking of world oil production: impacts, mitigation, & risk management**, National Energy Technology Laboratory (NETL), Pittsburgh, PA, Morgantown, WV, and Albany, OR, 2005.

HO, Shih-Hsin et al, Bioprocess development on microalgae-based CO<sub>2</sub> fixation and bioethanol production using *Scenedesmus obliquus* CNW-N, **Bioresource technology**, v, 145, p, 142-149, 2013.

HOPPE, Wieland; BRINGEZU, Stefan; THONEMANN, Nils, Comparison of global warming potential between conventionally produced and CO<sub>2</sub>-based natural gas used in transport versus chemical production, **Journal of Cleaner Production**, v, 121, p, 231-237, 2016.

HU, Q, Environmental effects on cell composition, Richmond A, Hu Q, editors, **Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology**, 2013.

HU, Qiang et al, Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances, **The plant journal**, v, 54, n, 4, p, 621-639, 2008, Global Carbon.

JAIME, Laura et al,  $\beta$ -Carotene isomer composition of sub-and supercritical carbon dioxide extracts, Antioxidant activity measurement, **Journal of agricultural and food chemistry**, v, 55, n, 26, p, 10585-10590, 2007.

JIN, Jian et al, Characteristics of extracellular hydrocarbon-rich microalga *Botryococcus braunii* for biofuels production: Recent advances and opportunities, **Process Biochemistry**, v, 51, n, 11, p, 1866-1875, 2016.

KANSEDO, Jibrail; LEE, Keat Teong; BHATIA, Subhash, *Cerbera odollam* (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production, **Fuel**, v, 88, n, 6, p, 1148-1150, 2009.

KENIG, E, Y, Complementary modelling of fluid separation processes, **Chemical Engineering Research and Design**, v, 86, n, 9, p, 1059-1072, 2008.



KHANAL, Samir Kumar et al, Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: a review, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v, 37, n, 4, p, 277-313, 2007.

KITADA, Kiwa et al, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of pigment components with pharmaceutical importance from *Chlorella vulgaris*, **Journal of chemical technology and biotechnology**, v, 84, n, 5, p, 657-661, 2009.

KNOTHE, Gerhard, Analyzing biodiesel: standards and other methods, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v, 83, n, 10, p, 823-833, 2006.

KRZEMIŃSKA, Izabela et al, Influence of photoperiods on the growth rate and biomass productivity of green microalgae, **Bioprocess and biosystems engineering**, v, 37, n, 4, p, 735-741, 2014.

KULKARNI, Mangesh G.; DALAI, Ajay K, Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review, **Industrial & engineering chemistry research**, v, 45, n, 9, p, 2901-2913, 2006.

LADHA, J. K. et al. Global nitrogen budgets in cereals: a 50-year assessment for maize, rice, and wheat production systems. **Scientific reports**, v. 6, p. 19355, 2016.

LADYGINA, N.; DEDYUKHINA, E. G.; VAINSHTEIN, M. B, A review on microbial synthesis of hydrocarbons, **Process Biochemistry**, v, 41, n, 5, p, 1001-1014, 2006.

LAM, Man Kee; LEE, Keat Teong, Microalgae biofuels: a critical review of issues, problems and the way forward, **Biotechnology advances**, v, 30, n, 3, p, 673-690, 2012.

LANG, X, et al, Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, **Bioresource technology**, v, 80, n, 1, p, 53-62, 2001.

LARGEAU, C, et al, Sites of accumulation and composition of hydrocarbons in *Botryococcus braunii*, **Phytochemistry**, v, 19, n, 6, p, 1043-1051, 1980.

LEDUC, Sylvain et al, Optimizing biodiesel production in India, **Applied Energy**, v, 86, p, S125-S131, 2009.

LEE, Jae-Yon et al, Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae, **Bioresource technology**, v, 101, n, 1, p, S75-S77, 2010.

LEWIS, Tom; NICHOLS, Peter D.; MCMEEKIN, Tom A, Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from lipid-producing microheterotrophs, **Journal of Microbiological Methods**, v, 43, n, 2, p, 107-116, 2000.

LIANG, X, A, et al, Production technology and influencing factors of microorganism grease, **Food Res Dev**, v, 27, n, 3, p, 46-47, 2006.

LINS, Christine, Renewables 2014 Global Status Report, 2014.

LIU, Bensheng; BENNING, Christoph, Lipid metabolism in microalgae distinguishes itself, **Current opinion in biotechnology**, v, 24, n, 2, p, 300-309, 2013.

LIU, Chien-Hung et al, Biohydrogen production by a novel integration of dark fermentation and mixotrophic microalgae cultivation, **International Journal of Hydrogen Energy**, v, 38, n, 35, p, 15807-15814, 2013.

LIU, Yong-Qiang et al, Investigation on Pyrolysis of Microalgae *Botryococcus braunii* and *Hapalosiphon* sp, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v, 51, n, 31, p, 10320-10326, 2012.

LUNDQUIST, Tryg J, et al, A realistic technology and engineering assessment of algae biofuel production, **Energy Biosciences Institute**, p, 1, 2010.

MA, Fangrui; HANNA, Milford A, Biodiesel production: a review, **Bioresource technology**, v, 70, n, 1, p, 1-15, 1999.

MALCATA, F, Xavier, Microalgae and biofuels: a promising partnership?, **Trends in biotechnology**, v, 29, n, 11, p, 542-549, 2011.

MATA, Teresa M.; MARTINS, Antonio A.; CAETANO, Nidia S, Microalgae for biodiesel production and other applications: a review, **Renewable and sustainable energy reviews**, v, 14, n, 1, p, 217-232, 2010.

MATSUNAGA, Tadashi et al. Characterization of marine microalga, *Scenedesmus* sp. strain JPCC GA0024 toward biofuel production. **Biotechnology letters**, v. 31, n. 9, p. 1367-1372, 2009.

MEHER, L, C.; SAGAR, D, Vidya; NAIK, S, N, Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, **Renewable and sustainable energy reviews**, v, 10, n, 3, p, 248-268, 2006.

MENDES, Rui L, et al, Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae, **Inorganica Chimica Acta**, v, 356, p, 328-334, 2003.

MERCER, Paula; ARMENTA, Roberto E, Developments in oil extraction from microalgae, **European journal of lipid science and technology**, v, 113, n, 5, p, 539-547, 2011.

METZGER, Pierre et al, An aliphatic polyaldehyde from *Botryococcus braunii* (A race), **Phytochemistry**, v, 32, n, 4, p, 875-883, 1993.

MILANO, Jassinnee et al, Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v, 58, p, 180-197, 2016.

MINOWA, Tomoaki et al, Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction, **Fuel**, v, 74, n, 12, p, 1735-1738, 1995.

MIRANDA, M, S, et al, Antioxidant activity of the microalga *Spirulina maxima*, **Brazilian Journal of Medical and biological research**, v, 31, n, 8, p, 1075-1079, 1998.

MOAZAMI, Nasrin et al, Biomass and lipid productivities of marine microalgae isolated from the Persian Gulf and the Qeshm Island, **Biomass and Bioenergy**, v, 35, n, 5, p, 1935-1939, 2011.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip H, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, **Energy & fuels**, v, 20, n, 3, p, 848-889, 2006.

MOHEIMANI, Navid R, et al, Non-destructive hydrocarbon extraction from *Botryococcus braunii* BOT-22 (race B), **Journal of applied phycology**, v, 26, n, 3, p, 1453-1463, 2014.

MOJAAT, M, et al, Optimal selection of organic solvents for biocompatible extraction of  $\beta$ -carotene from *Dunaliella salina*, **Journal of biotechnology**, v, 133, n, 4, p, 433-441, 2008.

MOLINA, E, et al, Tubular photobioreactor design for algal cultures, **Journal of biotechnology**, v, 92, n, 2, p, 113-131, 2001.

MORAIS, Michele Greque de; COSTA, Jorge Alberto Vieira, Perfil de ácidos graxos de microalgas cultivadas com dióxido de carbono, 2008.

MURATA, Kazuhisa et al, Hydrocracking of algae oil into aviation fuel-range hydrocarbons using a Pt-Re catalyst, **Energy & Fuels**, v, 28, n, 11, p, 6999-7006, 2014.

NAIK, S, N, et al, Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review, **Renewable and sustainable energy reviews**, v, 14, n, 2, p, 578-597, 2010.

NAJAFI, G, et al, Performance and exhaust emissions of a gasoline engine with ethanol blended gasoline fuels using artificial neural network, **Applied Energy**, v, 86, n, 5, p, 630-639, 2009.

NIEHAUS, Tom D, et al, Identification of unique mechanisms for triterpene biosynthesis in *Botryococcus braunii*, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v, 108, n, 30, p, 12260-12265, 2011.

O'NEIL, Gregory W, et al, Production of jet fuel range hydrocarbons as a coproduct of algal biodiesel by butenolysis of long-chain alkenones, **Energy & Fuels**, v, 29, n, 2, p, 922-930, 2015.

ORTIZ, Carina A, et al, Time-dependent global warming impact of tree stump bioenergy in Sweden, **Forest Ecology and Management**, v, 371, p, 5-14, 2016.

PAN, Xuejun; NIU, Guoguang; LIU, Huizhou, Comparison of microwave-assisted extraction and conventional extraction techniques for the extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza bunge*, **Biochemical Engineering Journal**, v, 12, n, 1, p, 71-77, 2002.

PATIL, Vishwanath; TRAN, Khanh-Quang; GISELRØD, Hans Ragnar, Towards sustainable production of biofuels from microalgae, **International journal of molecular sciences**, v, 9, n, 7, p, 1188-1195, 2008.

PÉREZ-SERRADILLA, J, A.; JAPON-LUJAN, R.; DE CASTRO, MD Luque, Simultaneous microwave-assisted solid-liquid extraction of polar and nonpolar compounds from alperujo, **Analytica chimica acta**, v, 602, n, 1, p, 82-88, 2007.

PHAM, Thi-Huong; LEE, Byeong-Kyu; KIM, Jitae, Novel improvement of CO<sub>2</sub> adsorption capacity and selectivity by ethylenediamine-modified nano zeolite, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v, 66, p, 239-248, 2016.

PRIGOGINE, Ilya; KONDEPUDI, Dilip, Thermodynamique, **Editions Odile Jacob, Paris, France**, 1999.

PULZ, Otto; GROSS, Wolfgang, Valuable products from biotechnology of microalgae, **Applied microbiology and biotechnology**, v, 65, n, 6, p, 635-648, 2004.

QI, D, H, et al, Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled engine, **Applied Energy**, v, 87, n, 5, p, 1679-1686, 2010.

RAJA, R, et al, A perspective on the biotechnological potential of microalgae, **Critical reviews in microbiology**, v, 34, n, 2, p, 77-88, 2008.

RANJAN, Amrita; PATIL, Chetna; MOHOLKAR, Vijayanand S, Mechanistic assessment of microalgal lipid extraction, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v, 49, n, 6, p, 2979-2985, 2010.

RANJBAR, Reza et al, High efficiency production of astaxanthin in an airlift photobioreactor, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v, 106, n, 2, p, 204-207, 2008.

RAO, A. Ranga; RAVISHANKAR, G. A.; SARADA, R. Cultivation of green alga *Botryococcus braunii* in raceway, circular ponds under outdoor conditions and its growth, hydrocarbon production. **Bioresource technology**, v. 123, p. 528-533, 2012.

RATTANAPHRA, Dussadee; SRINOPHAKUN, Penjit, Biodiesel production from crude sunflower oil and crude jatropha oil using immobilized lipase, **Journal of chemical engineering of Japan**, v, 43, n, 1, p, 104-108, 2010.

RICHMOND, Amos et al, Biological principles of mass cultivation, **Handbook of microalgal culture: Biotechnology and applied phycology**, p, 125-177, 2004.

RODOLFI, Liliana et al, Microalgae for oil: Strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor, **Biotechnology and bioengineering**, v, 102, n, 1, p, 100-112, 2009.

ROSENBERG, Julian N, et al, Microalgal biomass production and carbon dioxide sequestration from an integrated ethanol biorefinery in Iowa: a technical appraisal and economic feasibility evaluation, **biomass and bioenergy**, v, 35, n, 9, p, 3865-3876, 2011.

ROSENTHAL, A.; PYLE, D. L.; NIRANJAN, K, Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction, **Enzyme and Microbial Technology**, v, 19, n, 6, p, 402-420, 1996.

SAGA, Kiyotaka et al. Comparative evaluation of wet and dry processes for recovering hydrocarbon from *Botryococcus Braunii*. **Applied Energy**, v. 141, p. 90-95, 2015.

SAHU, Abhishek et al, Fatty acids as biomarkers of microalgae, **Phytochemistry**, v, 89, p, 53-58, 2013.

SAMORI, Chiara et al. Extraction of hydrocarbons from microalga *Botryococcus braunii* with switchable solvents. **Bioresource technology**, v. 101, n. 9, p. 3274-3279, 2010.

SANTILLAN-JIMENEZ, Eduardo et al, Extraction, characterization, purification and catalytic upgrading of algae lipids to fuel-like hydrocarbons, **Fuel**, v, 180, p, 668-678, 2016.

SATYANARAYANA, K. G.; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C. A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. **International Journal of energy research**, v. 35, n. 4, p. 291-311, 2011.

SAWANGKEAW, Ruengwit; BUNYAKIAT, Kunchana; NGAMPRASERTSITH, Somkiat, A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009), **The Journal of Supercritical Fluids**, v, 55, n, 1, p, 1-13, 2010.

SCHNEIDER, David, Grow your own ? Would the widespread adoption of biomass-derived transportation fuels really help the environment, **American scientist**, v, 94, n, 5, p, 408, 2006.

SEADER, J, D, The rate-based approach for modeling staged separations, **Chemical engineering progress**, v, 85, n, 10, p, 41-49, 1989.

SEADER, J, D.; SIIROLA, Jeffrey J.; BARNICKI, Scott D, Perry's chemical engineer's handbook, **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 1997.

SHEEHAN, John et al, **Look back at the US department of energy's aquatic species program: biodiesel from algae; close-out report**, National Renewable Energy Lab,, Golden, CO,(US), 1998.

SHUNMUGAM, V, Biofuels—breaking the myth of ‘indestructible energy’?, **Margin: The Journal of Applied Economic Research**, v, 3, n, 2, p, 173-189, 2009.

SILER-MARINKOVIC, S,; TOMASEVIC, A, Transesterification of sunflower oil in situ, **Fuel**, v, 77, n, 12, p, 1389-1391, 1998.

SIMS, Ralph EH et al, Energy crops: current status and future prospects, **Global change biology**, v, 12, n, 11, p, 2054-2076, 2006.

SINGH, Anoop; OLSEN, Stig Irving, A critical review of biochemical conversion, sustainability and life cycle assessment of algal biofuels, **Applied Energy**, v, 88, n, 10, p, 3548-3555, 2011.

SINGH, S, P,; SINGH, Dipti, Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review, **Renewable and sustainable energy reviews**, v, 14, n, 1, p, 200-216, 2010.

SORIGUÉ, Damien et al, Microalgae synthesize hydrocarbons from long-chain fatty acids via a light-dependent pathway, **Plant physiology**, p, pp, 00462,2016, 2016.

SPOALORE, P, et al, Commercial application of microalgae, **J Biosci Bioeng**, v, 101, p, 87-96, 2006.

STICHLMAIR, Johann G,; FAIR, James R, **Distillation: principles and practices**, New York: Wiley-VCH, 1998.

SUALI, Emma; SARBATLY, Rosalam, Conversion of microalgae to biofuel, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v, 16, n, 6, p, 4316-4342, 2012.

SUMATHI, S,; CHAI, S, P,; MOHAMED, A, R, Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v, 12, n, 9, p, 2404-2421, 2008.

SUSLICK, Kenneth S,; FLANNIGAN, David J, Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation, **Annu, Rev, Phys, Chem,**, v, 59, p, 659-683, 2008.

SYDNEY, Eduardo Bittencourt et al, Potential carbon dioxide fixation by industrially important microalgae, **Bioresource technology**, v, 101, n, 15, p, 5892-5896, 2010.

TABABA, Hazel Guevarra; HIRABAYASHI, Seishiro; INUBUSHI, Kazuyuki, Media optimization of *Parietochloris incisa* for arachidonic acid accumulation in an outdoor vertical tubular photobioreactor, **Journal of applied phycology**, v, 24, n, 4, p, 887-895, 2012.

TAHER, Dhyogo Miléo. Biodiesel de microalgas cultivadas em dejetos suíno biodigerido. 2013.

TALUKDAR, Jayanta; KALITA, Mohan Chandra; GOSWAMI, Bhabesh Chandra, Characterization of the biofuel potential of a newly isolated strain of the microalga

*Botryococcus braunii* Kützinger from Assam, India, **Bioresource technology**, v, 149, p, 268-275, 2013.

TANZI, Celine Dejoye; VIAN, Maryline Abert; CHEMAT, Farid, New procedure for extraction of algal lipids from wet biomass: A green clean and scalable process, **Bioresource technology**, v, 134, p, 271-275, 2013.

TERIGAR, Beatrice G.; BALASUBRAMANIAN, Sundar; BOLDOR, Dorin, Effect of storage conditions on the oil quality of Chinese tallow tree seeds, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v, 87, n, 5, p, 573-582, 2010.

TICA, Slaven et al, Test run of biodiesel in public transport system in Belgrade, **Energy policy**, v, 38, n, 11, p, 7014-7020, 2010.

TRAN, Dang-Thuan; CHEN, Ching-Lung; CHANG, Jo-Shu, Effect of solvents and oil content on direct transesterification of wet oil-bearing microalgal biomass of *Chlorella vulgaris* ESP-31 for biodiesel synthesis using immobilized lipase as the biocatalyst, **Bioresource technology**, v, 135, p, 213-221, 2013.

TSUTSUMI, Shun et al. Mechanical cell disruption of microalgae for investigating the effects of degree of disruption on hydrocarbon extraction. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 454-467, 2017.

VARGAS, J, V, C, et al, A numerical model to predict the thermal and psychrometric response of electronic packages, **Journal of Electronic Packaging**, v, 123, n, 3, p, 200-210, 2001.

VIDYASHANKAR, Srivatsan et al, Characterization of fatty acids and hydrocarbons of chlorophycean microalgae towards their use as biofuel source, **Biomass and Bioenergy**, v, 77, p, 75-91, 2015.

WANG, Bei et al, CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae, **Applied microbiology and biotechnology**, v, 79, n, 5, p, 707-718, 2008.

WANG, Guang; WANG, Tong. Characterization of lipid components in two microalgae for biofuel application. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 1, p. 135-143, 2012.

WANG, Lijun; WELLER, Curtis L, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, **Trends in Food Science & Technology**, v, 17, n, 6, p, 300-312, 2006.

WU, Xuan; LEUNG, Dennis YC, Optimization of biodiesel production from camelina oil using orthogonal experiment, **Applied Energy**, v, 88, n, 11, p, 3615-3624, 2011.

XIE, Min et al, Versatility of hydrocarbon production in cyanobacteria, **Applied microbiology and biotechnology**, v, 101, n, 3, p, 905-919, 2017.

XU, Han; MIAO, Xiaoling; WU, Qingyu, High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters, **Journal of biotechnology**, v, 126, n, 4, p, 499-507, 2006.

XU, Ling et al, Improved algal oil production from *Botryococcus braunii* by feeding nitrate and phosphate in an airlift bioreactor, **Engineering in Life Sciences**, v, 12, n, 2, p, 171-177, 2012.

YAO, Linxing et al, Microalgae lipid characterization, **Journal of agricultural and food chemistry**, v, 63, n, 6, p, 1773-1787, 2015.

YEN, Hong-Wei et al, Microalgae-based biorefinery—from biofuels to natural products, **Bioresource technology**, v, 135, p, 166-174, 2013.